



**Gabriela Lopes Cardoso**

Licenciada em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

**Estudo da Implementação de uma unidade fabril de  
Desgomagem Enzimática**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
Engenharia Química e Bioquímica

Orientadora: Eng<sup>a</sup> Marina Reis, Responsável de Produção, Sovena  
Oilseeds Portugal, S.A.

Co-orientador: Prof.Dr. Pedro Miguel Calado Simões, Professor  
Auxiliar, FCT-UNL

Júri:

Presidente: Prof. Dr. Mario Eusébio, Professor Auxiliar, FCT-UNL

Arguente: Dr. Alexandre Paiva, Investigador, LAQV – REQUIMTE,  
FCT-UNL

Vogal: Eng<sup>a</sup> Marina Reis, Responsável de Produção, Sovena  
Oilseeds Portugal, S.A.





**Gabriela Lopes Cardoso**

Licenciada em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

**Estudo da implementação de uma unidade  
fabril de Desgomagem Enzimática**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
Engenharia Química e Bioquímica

Orientadora: Eng<sup>a</sup> Marina Reis, Responsável de Produção, Sovena  
Oilseeds Portugal, S.A.

Co-orientador: Prof. Dr. Pedro Miguel Calado Simões, Professor  
Auxiliar, FCT-UNL

Júri:

Presidente: Prof. Dr. Mario Eusébio, Professor Auxiliar, FCT-UNL

Arguente: Dr. Alexandre Paiva, Investigador, LAQV – REQUIMTE,  
FCT-UNL

Vogal: Eng<sup>a</sup> Marina Reis, Responsável de Produção, Sovena  
Oilseeds Portugal, S.A.

**Março de 2016**



# **Estudo da implementação de uma unidade fabril de Desgomagem Enzimática**

Copyright @ Gabriela Lopes Cardoso, FCT-UNL, UNL

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educativos ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.



## AGRADECIMENTOS

---

Primeiramente, quero agradecer à empresa Sovena Oilseeds Portugal, S.A. pela oportunidade proporcionada ao exercer funções nas suas instalações bem como pela forma como fui acolhida.

Gostaria de agradecer à minha orientadora, Eng<sup>a</sup> Marina Reis, pela transmissão de conhecimento, tempo disponibilizado e dedicação fornecidas durante este período.

Ao meu co-orientador Prof. Dr. Pedro Simões pela oportunidade oferecida de colaborar com esta empresa bem como pela atenção disponibilizada.

Agradeço também o apoio e atenção requeridos por todos os restantes Engenheiros e colaboradores da empresa Sovena Oilseeds S.A. que fizeram com que estes seis meses fossem os mais completos da minha vida profissional.

Não posso deixar de evidenciar a energia contínua que as minhas queridas amigas me conceberam durante estes meses, Joana Santos e Christine Luz, bem como toda a ajuda e carinho que me deram nestes últimos anos. Sem dúvida amigas para a vida.

Por fim, quero agradecer aos meus familiares, principalmente à minha mãe e irmã, Maria de Lurdes Cardoso e Estefânia Cardoso, que sempre foram uma enorme força para mim, sempre me conseguiram colocar no caminho certo, dando-me energia para continuar. Ao meu namorado, Pedro Teixeira, que percorreu todo este longo caminho do meu lado, apoiando-me sempre com tanto carinho.

A todos, do fundo do coração, um grande obrigado!





*“Não é o desafio com que nos deparamos  
que determina quem somos e o que  
estamos nos tornando, mas a maneira  
com que respondemos ao desafio.  
Somos combatentes, idealistas, mas  
plenamente conscientes, porque o ter  
sobre as coisas: só nos obriga a sermos  
conscientes.  
Problemas para vencer, liberdade para  
provar. E, enquanto acreditarmos no  
nosso sonho, nada é por acaso.”  
(Henfil)*

## RESUMO

Este projeto teve como finalidade o estudo de uma das etapas do processo de refinação química denominada por desgomagem enzimática, para posterior substituição da etapa existente, desgomagem ácida, nas instalações fabris da Sovena Oilseeds Portugal S.A., situada em Palença de Baixo, Almada. Esta substituição advém do consumo de reagentes no processo atual (ácido fosfórico e hidróxido de sódio) bem como o ganho adicional em óleo quando aplicadas biomoléculas nesta etapa de refinação.

Para efetuar o estudo, em parceria com uma empresa externa, DSM, foram analisadas duas enzimas, *Purifine®PLA2* e *Purifine®SB4*, com o objetivo de determinar as condições ótimas operacionais. Para este efeito, manipularam-se diversos parâmetros tais como quantidade de enzima e água, temperatura, tempo de reação e pH. Constatou-se que as condições processuais ótimas das enzimas, para obtenção de elevadas reduções em teor de fósforo, são dadas por:

Enzima	Condições operacionais	Tempo de reação (h)	Reduções (ppm de P)	V <sub>enzima</sub> (mL/ g óleo cru)
<b><i>Purifine®PLA2</i></b>	T=45°C pH=4 5% de água	2	≈163	0,0020
		3	≈170	0,0015
			≈175	0,0020
<b><i>Purifine®SB4</i></b>	T=60°C pH=7 5% de água	1,5	≈152	0,0010
		2	≈157	0,0015
			≈160	0,0020

De forma a avaliar as alterações processuais requeridas à implementação do processo de desgomagem enzimática, os processos foram comparados e constatou-se a necessidade de aquisição de novos equipamentos, sendo, posteriormente, desenvolvidos diagramas de blocos, de fluxos e de tubagens e instrumentação correspondentes ao processo proposto.

Foi realizado um estudo de viabilidade económica num prazo de cinco anos, onde se verificou que a implementação de desgomagem enzimática nas instalações geram prejuízos na ordem dos 9 Milhões de Euros anuais. Assim, para clarificar os parâmetros mais influentes neste projeto, realizou-se uma análise de sensibilidade onde se constatou que a produção, o consumo específico de enzima e o ganho adicional de óleo alteram significativamente o valor obtido na análise de rentabilidade.

Em suma, uma vez que existe uma maior fiabilidade processual quando se utiliza a enzima *Purifine®PLA2*, devido à sua capacidade de abranger uma maior gama de óleos crus com teores em fósforo superiores, quando comparada com a enzima *Purifine®SB4*, resultando na seleção desta para a implementação processual. Concluiu-se, também, que o processo não demonstra ser viável para a sua implementação na Sovena Oilseeds Portugal, S.A., devido ao prejuízo gerado anualmente derivado, maioritariamente, ao consumo de ácido cítrico. Assim, sugere-se que, para o ajuste de pH, sejam realizados ensaios com ácido fosfórico, sendo este um ácido mais forte, economicamente mais rentável e com a capacidade de hidratar os fosfolípidos não hidratáveis, que conseqüentemente requererá um menor consumo de enzima, podendo tornar a implementação da etapa de desgomagem enzimática viável para as instalações da Sovena Oilseeds Portugal S.A.

**Palavras-chave:** Desgomagem ácida; Desgomagem Enzimática; *Purifine®PLA2*; *Purifine®SB4*; Sovena Oilseeds Portugal, S.A.



## ABSTRACT

This project had the aim of studying the enzymatic degumming process to further replacement in the existing process, acid degumming, in the manufacturing facilities of Sovena Oilseeds Portugal S.A., located in Palena de Baixo, Almada. This replacement comes with the consumption of reactants in the current process (phosphoric acid and sodium hydroxide) as well as the additional gain in yield of oil when applied biomolecules in this refining stage.

To perform this study, in partnership with an external company, DSM, there were analyzed two enzymes, *Purifine*®PLA2 and *Purifine*®SB4, with the aim of the determination of the optimal operating conditions. To this accomplishment, were manipulated several parameters, just as, enzyme and water quantities, temperature, reaction time and pH value. It was found that the optimal processing conditions of the enzymes, to obtain high reductions in phosphorous content, are given by:

Enzyme	Processing Conditions	Reaction time (h)	Reductions (ppm de P)	V <sub>enzyme</sub> (mL/ g crude oil)
<b><i>Purifine</i>®PLA2</b>	T=45°C pH=4 5% of water	2	≈163	0,0020
		3	≈170	0,0015
			≈175	0,0020
<b><i>Purifine</i>®SB4</b>	T=60°C pH=7 5% of water	1,5	≈152	0,0010
			≈157	0,0015
		2	≈160	0,0020

In order to evaluate the processing alterations required to the implementation of the enzymatic degumming process, the processes were compared and it was found that it exists the need to purchase new apparatus, being further developed block diagrams, flowsheets and piping and instrumentation diagrams.

It was performed an economic viability study within five years, where there it was verified that the implementation of enzymatic degumming in the manufactories facilities generates a loss in the order of 9 Million Euros, annually. Therefore, to clarify the most influential parameters, it was held a sensibility analysis where was found that the production, the specific consumption of enzyme and the additional gain of oil, significantly changes the value obtained in the profitability analysis.

In a nutshell, it was found that it exists more procedural reliability when it is used *Purifine*®PLA2 enzyme, due to the capacity of embracing a large scale of crude oil values with superior contents in phosphorous, when compared with *Purifine*®SB4 enzyme, resulting in the selection of this to the implementation of the enzymatic process. Moreover, it was concluded that the process does not prove to be viable to this implementation in Sovena Oilseeds Portugal S.A. facilities, due to the annual generated revenue loss, mainly, the consumption of citric acid. Furthermore, it was suggested that, to adjust the pH value, trials with phosphoric acid need to be performed, being this a stronger acid, more cost-effective and with the capacity to hydrate the non-hydratable phospholipids, which consequently require a minor enzyme consumption. This suggestions may provide, for the enzymatic degumming process, a feasible implementation to Sovena Oilseeds Portugal S.A. facilities.

**Keywords:** Acid degumming; Enzymatic degumming; *Purifine*®PLA2; *Purifine*®SB4; Sovena Oilseeds Portugal S.A.



# ÍNDICE DE CONTEÚDOS

---

1	Sovena group.....	1
	1.1- Localização da Sovena Oilseeds Portugal S.A.....	1
	1.2- História do Grupo.....	1
	1.3- Áreas de negócio.....	2
2	Introdução .....	5
3	Revisão de literatura .....	7
	3.1- Lípidos .....	7
	3.2- Ácidos gordos.....	7
	3.3- Óleos e Gorduras .....	7
	3.4- Fosfolípidos em óleos vegetais.....	8
	3.5- Fosfolipases .....	10
	3.5.1 – Fosfolipase A1 (PLA1) .....	10
	3.5.2- Fosfolipase A2 (PLA2).....	11
	3.5.3 – Fosfolipase B (PLB).....	11
	3.5.4 – Fosfolipase C (PLC).....	12
	3.5.5 – Fosfolipase D (PLD).....	12
4	Processos de extração a partir de sementes oleaginosas .....	13
	4.1- Colza ( <i>Brassica napus</i> ).....	14
	Figura 4.2 Sementes e planta de colza.....	14
	4.2- Girassol ( <i>Helianthus annuus</i> ) .....	14
	4.3- Soja ( <i>Glycine max</i> ).....	15
	4.3.1.- Processo de extração do óleo de soja .....	15
5	Processos de refinação.....	17
	5.1- Processo de refinação física.....	17
	5.2- Processo de refinação química .....	17
	5.2.1- Desgomagem .....	18
	5.2.2- Neutralização.....	19
	5.2.3- Branqueamento .....	19
	5.2.4- Desodorização.....	20
6	Descrição de etapas de desgomagem.....	21
	6.1- Desgomagem aquosa.....	21
	6.2- Desgomagem ácida.....	22
	6.3- Super/Uni Desgomagem .....	23
	6.4- Desgomagem TOP .....	24
	6.5- Desgomagem Enzimática.....	24
	6.6- Subprodutos de desgomagem.....	25
7	Preparação enzimática com <i>Purifine</i> ®.....	27
	7.1- Funcionamento da Enzima .....	27
	7.2- Desgomagem utilizando a Enzima <i>Purifine</i> ®.....	27

8	Metodologia.....	29
	8.1- Descrição dos Métodos de ajuste de pH .....	31
	8.2- Descrição dos Métodos de adição de enzima e água no processo .....	31
	8.3- Descrição dos Métodos de execução de ensaios.....	32
9	Análise de resultados e Discussão .....	33
	9.1- Enzima <i>Purifine®</i> PLA2 .....	33
	9.2.- Enzima <i>Purifine®</i> SB4 .....	37
	9.3- Acidez.....	38
	9.4- Teor em sabões.....	38
	9.5- Teor em Magnésio e em Cálcio .....	39
	9.6- Subprodutos de desgomagem.....	39
	9.7- Adição de água.....	40
	9.8- Adição de ácido cítrico.....	40
	9.9- Agitação.....	41
	9.10- Conclusões.....	41
10	Implementação da etapa de Desgomagem Enzimática na unidade fabril.....	43
	10.1- Descrição da etapa atual .....	43
	10.2- Alterações necessárias à etapa existente .....	43
	10.2.1- Dimensionamento dos equipamentos necessários.....	43
	10.2.1.1- Chiller (C-101) .....	43
	10.2.1.2- Tanque de Armazenamento de Enzimas (TA-101).....	44
	10.2.1.3- Serpentina do TA-101.....	45
	10.2.1.4- Agitador e Chicanas .....	48
	10.2.1.5- Tanque de retenção (R-101 A/B).....	48
	10.2.1.5- Misturador estático (SM-101).....	49
	10.3- Alterações propostas .....	50
	10.3.1- Diagrama de blocos.....	50
	10.3.2- Diagrama de fluxos.....	50
	10.3.3- Diagrama de Tubagens e Instrumentação.....	50
11	Viabilidade económica .....	53
	11.1- Pressupostos e consumos específicos.....	53
	11.2- Ganhos e perdas processuais .....	53
	11.2.1- Óleo e Massas.....	53
	11.3- Investimento inicial indispensável à implementação de Desgomagem Enzimática .....	54
	11.4- Análise de Rentabilidade .....	55
	11.5- Análise de Sensibilidade.....	56
	11.5.1- Custo do Investimento Inicial .....	57
	11.5.2- Custo das Utilidades .....	57
	11.5.3- Taxa de atualização.....	58
	11.5.4- Produção .....	59
	11.5.5- Custo das Massas de Neutralização .....	60
	11.5.6- Custo do óleo de soja cru .....	60
	11.5.7- Custo da enzima.....	61



11.5.8- Ganho adicional de óleo .....	62
11.5.9- Consumo de enzima .....	62
11.5.10- Densidade da enzima .....	63
11.5.11- Conclusões .....	64
12 Sugestões Futuras .....	65
13 Conclusões .....	67
14 Referências Bibliográficas.....	69
15 Anexo 1 .....	73
16 Anexo 2.....	75
17 Anexo 3.....	77
18 Anexo 4.....	79
19 Anexo 5.....	81
20 Anexo 6 .....	83
21 Anexo 7 .....	85
22 Anexo 8 .....	87
23 Anexo 9 .....	89
24 Anexo 10.....	91
25 Anexo 11 .....	93
26 Anexo 12 .....	95
27 Anexo 13.....	97
28 Anexo 14 .....	99
29 Anexo 15.....	103

# ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Instalação fabril da empresa Sovena Oilseeds Portugal S.A.	1
Figura 3.3.1 Reação de formação dos óleos ou gorduras	7
Figura 3.2 Estrutura molecular de fosfolípidos	9
Figura 3.3 Grupos funcionais presentes em fosfolípidos	9
Figura 3.4 Molécula de fosfolípido e respetivas posições de ação das fosfolipases	10
Figura 3.5 Modo de atuação da enzima PLA1	11
Figura 3.6 Modo de atuação da enzima PLA2	11
Figura 3.7 Modo de atuação da enzima PLB	11
Figura 3.8 Modo de atuação da enzima PLC	12
Figura 4.1 Fluxograma de extração de óleos vegetais	13
Figura 4.2 Sementes e planta de colza	14
Figura 4.3 Planta e semente de girassol	15
Figura 4.4 Vagem e sementes de soja	16
Figura 5.1 Fluxograma das etapas de refinação	17
Figura 5.2 Reação de desgomagem química	18
Figura 5.3 Reação de neutralização (saponificação)	19
Figura 5.4 Diagrama processual da etapa de neutralização	19
Figura 6.1 Diagrama processual de desgomagem aquosa	21
Figura 6.2 Diagrama processual de desgomagem ácida	22
Figura 6.3 Diagrama processual de Super desgomagem (patenteado por Unilever) <sup>1</sup>	23
Figura 6.4 Diagrama processual de desgomagem TOP (patenteado por Vandermoortele)	24
Figura 6.5 Diagrama processual de desgomagem enzimática (patenteado por EnzyMax®)	25
Figura 6.6 Forma de atuação de desgomagem convencional (1) e de desgomagem enzimática (2)	26
Figura 8.1 Condições operatórias propostas pela empresa parceira	30
Figura 8.2 Parâmetros manipulados	30
Figura 8.3 Denominação dos diferentes métodos de ajuste de pH	31
Figura 8.4 Métodos de execução de ensaios	32
Figura 9.1 Atividade relativa da enzima PLA2 vs pH	34
Figura 9.2 Atividade relativa da enzima PLA2 vs Temperatura	34
Figura 9.3 Reduções em teor de fósforo sob condições otimizadas para a enzima Purifine®PLA2	36
Figura 9.4 Reduções em teor de fósforo com 2 horas de reação, 45°C, pH=4 e com 0,0020 mL PLA2/ g óleo cru	37
Figura 9.5 Reduções em teor de fósforo sob condições otimizadas para a enzima Purifine®SB4	38
Figura 9.6 Reduções em teor de fósforo com 2 horas de reação para a enzima Purifine®SB4	38
Figura 9.7 Reação de remoção de iões metálicos do óleo após desgomagem química	39
Figura 9.8 Amostras relativas às gomas produzidas na Desgomagem ácida (1) e na Desgomagem enzimática (2)	40
Figura 9.9 Ensaio laboratorial representativo de uma má homogeneização	41
Figura 10.1 Reação de desgomagem química com ácido fosfórico	43
Figura 10.2 Ilustração para o cálculo da temperatura média logarítmica	46
Figura 10.3 Tipo de agitador (à esquerda) e fluxo (à direita) utilizados	48
Figura 10.4 Imagem ilustrativa do misturador estático	49
Figura 11.1 Percentagem de ganho adicional de óleo em processos de Desgomagem Enzimática	54
Figura 11.2 Influência do Custo de Utilidades sobre o valor da Rentabilidade do projeto	58
Figura 11.3 Influência da taxa de atualização sobre o valor obtido na Rentabilidade	59
Figura 11.4 Influência da produção anual de óleo refinado sobre o valor obtido na Rentabilidade	59
Figura 11.5 Influência do Custo das Massas de Neutralização sobre o valor obtido na Rentabilidade	60
Figura 11.6 Influência do Custo do óleo de soja sobre o valor obtido na Rentabilidade	61
Figura 11.7 Influência do Custo da Enzima sobre o valor obtido na Rentabilidade	61
Figura 11.8 Influência do Ganho adicional de óleo sobre o valor obtido na Rentabilidade	62
Figura 11.9 Influência do Consumo de Enzima sobre o valor obtido na Rentabilidade	63
Figura 11.10 Influência da Densidade da Enzima sobre o valor obtido na Rentabilidade	63
Figura 11.11 Sensibilidade dos parâmetros que influenciam significativamente a Rentabilidade do projeto	64
Figura 15.1 Consumo Mundial de óleos vegetais	73
Figura 16.1 Classificação de ácidos gordos	75
Figura 17.1 Processo de refinação física	77
Figura 17.2 Processo de refinação química	77
Figura 17.3 Diagrama processual da etapa de branqueamento de óleos vegetais	78

Figura 17.4 Diagrama processual de desodorização SoftColumn .....	78
Figura 18.1 Temperatura e pH ótimos da Enzima Purifine®.....	79
Figura 18.2 Funcionamento da enzima Purifine®.....	80
Figura 21.1 Equipamento para efetuar análise de acidez e teor em sabões.....	85
Figura 21.2 Centrífuga laboratorial aberta (à esquerda) fechada (à direita) .....	85
Figura 21.3 Balança analítica.....	86
Figura 21.4 ICP Spectrometer.....	86

# ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 Composição em ácidos gordos em óleos vegetais .....	8
Tabela 3.2 Valores típicos de fosfolípidos em óleos vegetais.....	9
Tabela 4.1 Composição do óleo de soja cru .....	15
Tabela 5.1 Rácio relativo de hidratação de diferentes fosfolípidos .....	18
Tabela 6.1 Características principais da Desgomagem Aquosa.....	21
Tabela 6.2 Características processuais da Desgomagem ácida .....	22
Tabela 6.3 Características processuais da Super/Uni Desgomagem .....	23
Tabela 8.1 Denominação das amostras e enzimas presentes nas mesmas .....	29
Tabela 9.1 Reduções em teor de fósforo segundo condições da empresa parceira .....	33
Tabela 9.2 Reduções em teor de fósforo aumentando o tempo de reação .....	33
Tabela 9.3 Reduções em teor de fósforo aumentando a quantidade de água .....	34
Tabela 9.4 Reduções em teor de fósforo a pH=4 .....	35
Tabela 9.5 Reduções em teor de fósforo a pH=4 e T=55°C .....	35
Tabela 9.6 Reduções em teor de fósforo manipulando a temperatura de reação .....	35
Tabela 9.7 Reduções em teor de fósforo otimizando variáveis a 45°C e pH=4 .....	36
Tabela 9.8 Reduções em teor de fósforo com diferentes tempos de reação .....	36
Tabela 9.9 Redução em teor de fósforo utilizando condições fornecidas pela empresa parceira .....	37
Tabela 9.10 Redução em teor de fósforo alternado a quantidade de água e o Método de ajuste de pH ...	37
Tabela 9.11 Redução em teor de fósforo manipulando tempo de retenção e quantidade de enzima .....	37
Tabela 9.12 Reduções de cálcio e magnésio para os ensaios efetuados para as duas enzimas onde se obtiveram maiores reduções de fósforo.....	39
Tabela 10.1 Calor gerado pelo sistema e quantidade de utilidade necessária .....	44
Tabela 10.2 Dimensões do TA-101 .....	45
Tabela 10.3 Coeficiente de transferência de calor global .....	45
Tabela 10.4 Valores considerados para o cálculo do caudal mássico de entrada da serpentina .....	46
Tabela 10.5 Calor gerado pelo sistema de arrefecimento .....	47
Tabela 10.6 Características do tubo da serpentina.....	47
Tabela 10.7 Características e valores necessários ao cálculo da serpentina .....	47
Tabela 10.8 Pitch e número de voltas da serpentina em torno do tanque .....	48
Tabela 10.9 Dimensões do agitador e das chicanas do Tanque de Armazenamento de Enzimas.....	48
Tabela 10.10 Dimensões necessárias para o tanque de retenção de 3 horas .....	49
Tabela 10.11 Dimensões do tanque de retenção utilizando o já existente na unidade fabril.....	49
Tabela 10.12 Dimensões do misturador estático .....	50
Tabela 11.1 Variação do consumo específico entre os dois processos estudados .....	53
Tabela 11.2 Investimento inicial.....	55
Tabela 11.3 Análise de Rentabilidade .....	56
Tabela 11.4 Parâmetros de sensibilidade e respetivas variações .....	57
Tabela 11.5 Valores de Rentabilidade obtidos .....	57
Tabela 11.6 Influência do custo do investimento inicial sobre os valores obtidos na rentabilidade .....	57
Tabela 11.7 Variação da taxa de atualização .....	58
Tabela 11.8 Ganhos adicionais de óleo e coeficientes de produção de massas .....	62
Tabela 13.1 Reduções obtidas com a utilização de Purifine®PLA2 .....	67
Tabela 13.2 Reduções obtidas com a utilização de Purifine®SB4 .....	67
Tabela 16.1 Nomenclatura e ponto de fusão de alguns ácidos gordos .....	75
Tabela 24.1 Características do Chiller.....	91
Tabela 28.1 Quantidade de cítrico utilizado nos ensaios com maiores reduções de teor em fósforo .....	99
Tabela 28.2 Cálculo dos rendimentos dos dois processos de Desgomagem.....	100
Tabela 29.1 Influência do custo das utilidades.....	103
Tabela 29.2 Influência da taxa de atualização.....	104
Tabela 29.3 Influência da Produção.....	104
Tabela 29.4 Influência do custo das Massas de Neutralização.....	105
Tabela 29.5 Influência do custo do Óleo de Soja.....	105
Tabela 29.6 Influência do custo da Enzima.....	106
Tabela 29.7 Influência no Ganho adicional em óleo.....	107
Tabela 29.8 Influência no Consumo de Enzima.....	107
Tabela 29.9 Influência na Densidade de Enzima.....	108



# LISTA DE ABREVIATURAS

## Unidades

Abreviatura	Designação
Km	Quilómetro
m	Metro
m <sup>2</sup>	Metro quadrado
m <sup>3</sup>	Metro cúbico
°C	Grau <i>Celsius</i>
mL	Mililitro
g	Grama
Kg	Quilograma
Mcal	Megacaloria
kcal	Quilocaloria
ppm	Partes por milhão
% w/w	Percentagem de massa de soluto por massa de solução
BTU	<i>British Thermal Unit</i> (Unidade Térmica Britânica)
GPM	<i>Gallons per minute</i> (Galões por minuto)
Ton	Tonelada
h	Horas
in	<i>Inches</i> (polegadas)
ft	<i>Feet</i> (Pé)

## Abreviaturas

Abreviatura	Designação	Unidade
PC	Fosfatidilcolina	-
PE	Fosfatidiletanolamina	-
PA	Ácido Fosfatídico	-
PI	Fosfatidilinositol	-
PLs	Fosfolipases	-
PLA1	Fosfolipase A1	-
PLA2	Fosfolipase A2	-
PLB	Fosfolipase B	-
PLC	Fosfolipase C	-
PLD	Fosfolipase D	-
PLPi	Fosfolipase Pi	-
FFA	Ácidos Gordos Livres	-
DAG	Diacylglicerol	-
NHP	<i>Non hydratable Phospholipids</i> (Fosfolípidos não hidratáveis)	-
HP	<i>Hydratable Phospholipids</i> (Fosfolípidos hidratáveis)	-
T <sub>reação</sub>	Temperatura da reação	°C
t <sub>reação</sub>	Tempo de reação	h
m <sub>H2O</sub>	Quantidade de água utilizada	g
V <sub>enzima</sub>	Volume de enzima utilizada	mL
P <sub>inicial</sub>	Teor em fósforo inicial	ppm
P <sub>final</sub>	Teor em fósforo final	ppm
Mg <sub>inicial</sub>	Teor em magnésio inicial	ppm
Mg <sub>final</sub>	Teor em magnésio final	ppm
Ca <sub>inicial</sub>	Teor em cálcio inicial	ppm
Ca <sub>final</sub>	Teor em cálcio final	ppm
pH	Potencial de hidrogénio	-
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Ácido fosfórico	-

<b>Q</b>	Calor necessário a remover do sistema	Mcal/h
<b>Cp</b>	Calor específico	Mcal/ Kg-h
<b>m</b>	Caudal mássico de fluido de refrigeração necessário	Kg/h
<b>M</b>	Caudal mássico de entrada de fluido de refrigeração na serpentina	Kg/h
<b><math>\Delta T = T_{\text{final}} - T_{\text{inicial}}</math></b>	Variação de temperatura	°C
<b>V</b>	Volume	m <sup>3</sup>
<b>A<sub>b</sub></b>	Área da base	m <sup>2</sup>
<b>H</b>	Altura	m
<b>r</b>	Raio	m
<b>D</b>	Diâmetro	m
<b>U</b>	Coeficiente de transferência de calor global	W/m <sup>2</sup> -°C
<b>Sg</b>	Gravidade específica do fluido de refrigeração	-
<b>GTM</b>	Maior diferença de temperatura	°C
<b>LTM</b>	Menor diferença de temperatura	°C
<b><math>\Delta T_{\text{ml}}</math></b>	Temperatura média logarítmica	-
<b>Q<sub>requerido</sub></b>	Calor requerido pelo sistema de arrefecimento	Mcal/h
<b>Q<sub>L</sub></b>	Calor dissipado através da carcaça do tanque	Kcal/h
<b>A<sub>r</sub></b>	Área requerida para a transferência de calor	m <sup>2</sup>
<b>NPS</b>	Tamanho nominal do tubo da serpentina	m
<b>Di, di</b>	Diâmetro interno do tubo da serpentina	ft, in
<b>S</b>	Área superficial externa do tubo	m <sup>2</sup>
<b>D<sub>c</sub></b>	Diâmetro da serpentina	m
<b>L<sub>r</sub></b>	Comprimento requerido da serpentina	m
<b><math>\epsilon_{\text{parede tanque-chicana}}</math></b>	Espaçamento entre o tanque e a chicana	m
<b><math>\epsilon_{\text{chicana-serpentina}}</math></b>	Espaçamento entre a chicana e a serpentina	m
<b>p</b>	<i>Pitch</i> : Espaçamento entre curvas da serpentina	m
<b>N</b>	Número de voltas da serpentina em torno do tanque	-
<b>D<sub>agitador</sub></b>	Diâmetro do agitador	m
<b>H<sub>agitador</sub></b>	Altura do agitador	m
<b>L<sub>agitador</sub></b>	Comprimento do agitador	m
<b><math>\epsilon_{\text{fundo do tanque-agitador}}</math></b>	Espaçamento entre o fundo do tanque e o agitador	m
<b>L<sub>chicana</sub></b>	Comprimento da chicana	m
<b><math>\epsilon_{\text{chicana-líquido}}</math></b>	Espaçamento entre a chicana e o líquido	m
<b><math>\epsilon_{\text{chicana-fundo tanque}}</math></b>	Espaçamento entre a chicana e o fundo do tanque	m

# 1 SOVENA GROUP

Este projeto foi realizado numa das instalações fabris do grupo *Sovena Group*, Sovena Oilseeds Portugal S.A.

## 1.1- Localização da Sovena Oilseeds Portugal S.A.

Esta unidade produtiva situa-se na zona ribeirinha da margem sul do Rio Tejo, no município de Almada, ocupando uma área de aproximadamente 195 000 m<sup>2</sup> de terreno, situada numa propriedade pertencente à empresa.



Figura 1.1 Instalação fabril da empresa Sovena Oilseeds Portugal S.A.

## 1.2- História do Grupo

Nos finais do século XX, Jorge de Mello e José Manuel de Mello reconstruíram o grupo CUF, *Companhia União Fabril*, fundado por Alfredo da Silva, que representava um complexo no Barreiro que visava o desenvolvimento tecnológico e empresarial, que cessou atividade devido à instabilidade social e política causada pelo fim da ditadura. Assim, estes dois parceiros, conquistam grupos do mesmo ramo, para reforçar a posição no mercado dos óleos e azeites <sup>[1]</sup>.

### Lusol

- **Década de 90:** Extração e refinação de óleos e produção de sabões.

### Tagol

- **Década de 90:** Extração e refinação de oleaginosas em parceria com a Bunge e Sovena.

### Sovena

- **1956:** Criação desta empresa em parceria com CUF, Macedo e Coelho e Sociedade Nacional de Sabões, para comercialização de óleos vegetais e sabões.

### Agribética

- **2002:** Em Sevilha, com posterior integração com a Sovena Ibérica de *Aceites*, tornando-se no 1º operador da Península Ibérica.

### Simão&Companhia

- **2004:** Relançamento da marca Andorinha no mercado brasileiro.

### East Coast Olive Oil

- **2005:** Aquisição do maior importador e embalador de azeite nos E.U.A. e construção da Tagol Ibérica de *Aceites* para facilitar o mercado de girassol.



**SOMED**

- 2006:** Criação desta empresa em Marrocos.

**Biocolza**

- 2006:** Parceria entre Tagol e Bunge, para atividade na extração de semente de colza e sua comercialização.

**Exoliva**

- 2006:** Preparação e embalagem de azeitona para exportação para o mercado Russo, Ucraniano e Médio Oriente.

**Middle East & North Africa**

- 2007:** Abertura desta empresa na Tunísia para abastecimento nesse país.

**Elaia**

- 2007:** Projeto para plantação de 10 000 hectares de olival, dividido entre Portugal, Espanha e Marrocos.

**Agrodiesel**

- 2007:** Parceria com Diester Internacional nas instalações da Tagol.

**Alco**

- 2008:** Restruturação do grupo passando esse a denominar-se **Sovena Group**

**Sovena Group**

- Atualmente:** Maior empresa de azeite no Mundo comercializando os seus produtos para mais de 70 países.

### 1.3- Áreas de negócio

A *Sovena Group* apresenta quatro grandes áreas de negócio, sendo considerado o primeiro fornecedor de marcas de distribuição, liderando em Portugal, Espanha e Estados Unidos da América <sup>[1]</sup>.

**Agriculture**

- Exploração de olivais, próprios ou arrendados, bem com gestão de lagares.

**Oilseeds**

- Fornecimento de sementes para plantação de oleaginosas e compra de sementes no fim da colheita para produção e refinação de óleos.

**Consumer Goods**

- Esta área loteia, embala e comercializa, em cada mercado, os produtos da Sovena.

**Biodiesel**

- Utilização de oleaginosas para a produção de biocombustíveis.

Especificamente no negócio do azeite, esta empresa integra todas as fases da cadeia de valor, desde o olival à extração, do embalamento à comercialização, assegurando, assim, vantagens competitivas. Para assegurar a máxima qualidade dos seus produtos este grupo criou um programa de certificação para os produtores de azeitona por forma a cumprir todas as normas da indústria, garantindo a segurança alimentar, rastreabilidade e qualidade do produto.

Este grupo detém operações fabris em Portugal, Espanha, Estados Unidos e Tunísia onde ocorre a extração, refinação e embalamento de azeite e óleos vegetais, bem como uma unidade de embalamento de azeitonas de mesa e uma unidade de biodiesel. Proporcionam a qualidade dos seus produtos através de laboratórios certificados, criando, nos Estados Unidos, o único laboratório com certificado IOC. O laboratório da Sovena Oilseeds S.A. está certificado pela AOCS.

A Sovena emprega grande relevância à sustentabilidade, tendo assim plantado, até os dias de hoje, mais de 10 Milhões de oliveiras, permitindo sequestrar mais carbono do que aquele que emitem. Controlam os sistemas de irrigação de água através de equipamentos modernos, restringem o uso de fertilizantes e produzem cerca de 75 Mil Toneladas de Biodiesel por ano e promovem a reciclagem de materiais das fábricas e escritórios <sup>[1]</sup>.



## 2 INTRODUÇÃO

---

Os óleos alimentares fazem parte de uma alimentação saudável, sendo estes a maior fonte de gordura na alimentação humana. O consumo destes óleos têm apresentado um aumento significativo ao longo dos anos, como representado na figura presente em Anexo 1 [2].

Dada a sua importância na alimentação humana e as inúmeras aplicações industriais que os óleos vegetais apresentam, foram desenvolvidos processos de extração e refinação que garantem a satisfação do consumidor em termos de sabor, cor e estabilidades dos mesmos. Estes processos foram desenvolvidos devido ao fato dos óleos crus não serem considerados comestíveis até que sejam removidos numerosos compostos no processo de refinação [3].

Existem dois tipos de refinação: a química e a física. O processo de refinação química consiste em etapas de desgomagem, neutralização, branqueamento e desodorização enquanto que o processo de refinação física remove os ácidos gordos livres e os sabores indesejáveis através de destilação, quando combinados com etapas de neutralização e desodorização num único passo de operação.

Este projeto irá incidir na primeira etapa de refinação química, a desgomagem. Esta etapa permite purificar os óleos vegetais removendo contaminantes, na sua maioria fosfolípidos, que podem ser hidratáveis ou não hidratáveis. Para a sua remoção é necessário que todos eles se tornem hidratáveis, para que precipitem e consigam ser separados do óleo através de processos de centrifugação [4].

A etapa de desgomagem utilizada na empresa Sovena Oilseeds Portugal S.A. é designada de desgomagem ácida, na qual os fosfolípidos não hidratáveis, presentes no óleo cru, se tornam hidratáveis devido à presença de ácido fosfórico.

Uma vez que a desgomagem ácida se pode tornar dispendiosa, devido ao consumo e custo de ácido fosfórico, bem como apresentar perdas de rendimento no óleo, surgiu a necessidade de desenvolver um processo enzimático, onde estas proteínas, com capacidade de clivar os fosfolípidos em determinada posição, deixassem os restantes constituintes do óleo intactos, sendo estas designadas por fosfolipases.

Em parceria com uma empresa americana, DSM, a Sovena Oilseeds Portugal, S.A. tenciona estudar a implementação da desgomagem enzimática, na sua unidade fabril, utilizando a enzima *Purifine*®PLA2 e/ou *Purifine*®SB4. Estas enzimas são capazes de hidrolisar cerca de 70% dos fosfolípidos presentes no óleo cru e ainda libertar a molécula 1,2-diácilglicerol que apresenta características muito semelhantes ao óleo neutro (triácilglicerol), que constitui a maior parte do óleo cru [3].

Posteriormente à execução de ensaios laboratoriais, com a finalidade de determinar as condições operacionais ótimas para a etapa de desgomagem, irá ser realizado um estudo detalhado de implementação deste projeto na unidade fabril, sendo assim desenvolvidas propostas de aquisição de equipamentos, bem como todos os cálculos adjacentes e consequentemente a sua viabilidade, uma vez que a implementação de um novo projeto numa instalação fabril como a designada, implica um estudo económico a 5 anos por forma a verificar se a implementação é executável ou não.



## 3 REVISÃO DE LITERATURA

### 3.1- Lípidos

Os lípidos são biomoléculas cuja principal característica é serem hidrofóbicas, ou seja, insolúveis em água. Os exemplos mais conhecidos de lípidos são os ácidos gordos e os seus derivados como esteróis, ceras e carotenoides. Estas moléculas apresentam cadeias orgânicas com elevado número de carbonos, conferindo-lhes carácter hidrofóbico, podendo apresentar átomos de hidrogénio ou grupos funcionais como álcoois, fenóis, ácidos carboxílicos, ésteres entre outros <sup>[5]</sup>.

### 3.2- Ácidos gordos

São ácidos carboxílicos de cadeia longa, na maioria sem ramificações, que diferem entre si pelo número de carbonos da cadeia mas também pelo número de insaturações, número de ligações duplas na sua constituição. Estes podem ser saturados, monoinsaturados ou polinsaturados, como ilustrado na figura 16.1 do Anexo 2. Os ácidos gordos que possuírem um número maior de insaturações expressam um menor ponto de fusão (líquidos à temperatura ambiente), como ilustrado na tabela 16.1 representada em Anexo 2 <sup>[5]</sup>.

Os ácidos gordos que não se encontram ligados a componentes orgânicos, como o glicerol, são denominados de ácidos gordos livres (FFA) <sup>[6]</sup>.

### 3.3- Óleos e Gorduras

Os termos “Gordura” e “Óleo” referem-se normalmente a triglicéridos com diferentes perfis de ácidos gordos <sup>[6]</sup>. Quando estes se encontram sobre a forma sólida são denominados de gorduras e quando estão sobre a forma líquida são denominados de óleos <sup>[5]</sup>.

O valor energético destas gorduras depende do comprimento da cadeia carbónica, do número de ligações duplas, da presença ou ausência de ligações com ésteres (triglicéridos ou FFA) e do arranjo específico dos ácidos gordos saturados ou insaturados na cadeia de glicerol <sup>[6]</sup>.

Os óleos são insolúveis em água, formados predominantemente por ésteres de triacilgliceróis, produtos resultantes da esterificação entre o glicerol e ácidos gordos <sup>[5]</sup>. Na figura seguinte está representada a reação de formação de óleos ou gorduras:

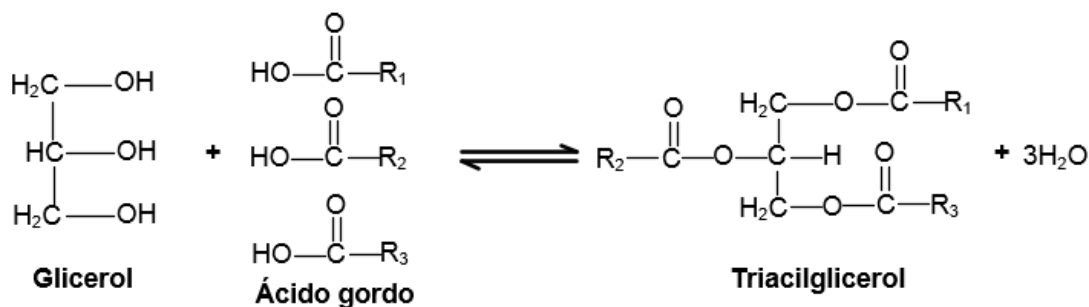


Figura 3.1 Reação de formação dos óleos ou gorduras (Adaptado de <sup>[5]</sup>)

Nos óleos e gorduras, os ácidos gordos podem ser encontrados livres ou preferencialmente combinados. Na forma combinada são normalmente encontrados como monoacilglicerídeos, diacilglicerídeos (emulsionantes) e triacilglicerídeos. Uma outra forma de encontrar os ácidos gordos combinados são os fosfatídeos. Estes compostos derivam dos triacilglicerídeos, onde pelo menos um ácido gordo é substituído por ácido fosfórico ou derivado [5].

É de salientar que uma fonte oleaginosa pode conter mais de dez ácidos gordos diferentes, formando uma mistura complexa de moléculas, sendo a composição química dos óleos e gorduras expressa em ácidos gordos e não pelos compostos químicos presentes na mistura [6].

Além dos ácidos gordos, que constituem cerca de 90% dos óleos e gorduras, existem outras substâncias lipídicas presentes como esteróis, carotenoides e ceras, e também, substâncias não lipídicas como glicosídeos e isoflavonas (produtos de condensação de açúcares), complexos metálicos e impurezas.

Os derivados dos ácidos gordos não apresentam cor, odor ou sabor, sendo as impurezas presentes que conferem este tipo de características à fonte oleaginosa [5].

Na tabela abaixo indicada, estão representadas as composições em ácidos gordos presentes em alguns óleos vegetais:

Tabela 3.1 Composição em ácidos gordos em óleos vegetais (Adaptado de [7])

Ácido gordo	Óleos Vegetais					
	Azeitona	Milho	Girassol	Soja	Algodão	Amendoim
<b>14:0</b>	-	-	0,08	0,20	0,80	-
<b>16:0</b>	14,23	14,03	8,36	11,35	20,13	11,45
<b>18:0</b>	3,45	3,33	5,03	4,15	3,10	2,82
<b>20:0</b>	0,58	1,00	0,43	0,15	0,20	2,33
<b>22:0</b>	-	-	-	-	-	2,08
<b>Total Saturados</b>	18,26	18,36	13,90	15,85	24,23	18,65
<b>14:1</b>	-	-	0,04	-	-	-
<b>16:1</b>	2,52	0,20	0,05	0,05	1,43	-
<b>18:1</b>	71,10	35,08	27,65	25,30	22,86	41,69
<b>18:2</b>	6,76	44,40	56,30	50,60	50,16	38,46
<b>18:3</b>	1,36	1,96	2,06	8,20	1,32	1,17
<b>Total Insaturados</b>	81,74	81,64	86,10	84,15	75,77	81,32

### 3.4- Fosfolípidos em óleos vegetais

Os fosfolípidos são uma classe de lípidos em que a sua estrutura molecular possui uma molécula de diglicerídeo, um grupo fosfato e uma molécula orgânica simples, como representado na figura seguinte:

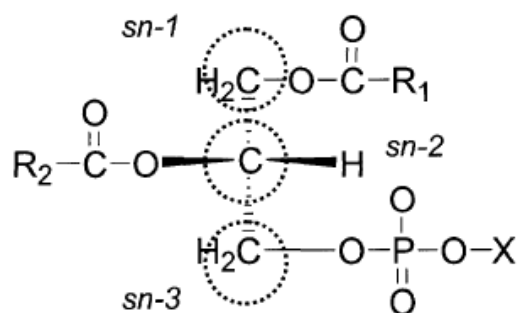


Figura 3.2 Estrutura molecular de fosfolípidos [8]

Existem dois tipos de fosfolípidos presentes em óleos vegetais crus denominados de hidratáveis e não hidratáveis [9]. Os fosfolípidos apresentam grupos funcionais colina e etanolamina, que possuem grande afinidade com a água, sendo denominados de fosfolípidos hidratáveis (HP). Por outro lado, ácidos, sais de ácidos (cálcio, magnésio e ferro) e o grupo funcional inositol apresentam maior afinidade com o óleo, sendo designados por fosfolípidos não hidratáveis (NHP) [10]. Na figura seguinte estão representados esses mesmos grupos funcionais.

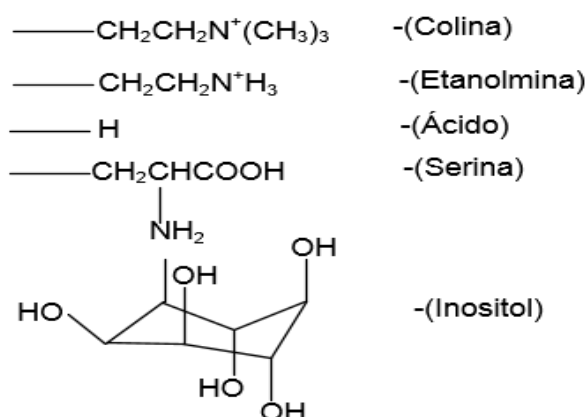


Figura 3.3 Grupos funcionais presentes em fosfolípidos [11]

Os fosfolípidos são medidos tendo em consideração o conteúdo de fósforo presente em óleos, quantificados em partes por milhão (ppm), existindo a necessidade de os remover devido à formação de emulsões, fazendo, assim, com que o óleo perda a *performance* desejada. Outra razão para a sua remoção é a sua reatividade e elevada capacidade de oxidação quando combinados com outros componentes presentes no óleo [4].

A tabela seguinte é representativa da quantidade típica de fosfolípidos presentes em óleos de soja, canola e girassol, dividida pela percentagem que cada grupo funcional apresenta no óleo.

Tabela 3.2 Valores típicos de fosfolípidos em óleos vegetais (Adaptado de [12])

	Óleo de soja	Óleo de colza	Óleo de girassol
P: Fósforo (ppm)	400-1200	200-900	300-700
PC: Fosfatidilcolina (%)	12-46	25-40	29-52
PE: Fosfatidiletanolamina (%)	8-34	15-25	17-26
PA: Ácido fosfatídico (%)	2-21	10-20	15-30
PI: Fosfatidilinositol (%)	2-15	2-25	11-22



### 3.5- Fosfolipases

As fosfolipases (PLs) são um complexo grupo de enzimas que têm a capacidade de hidrolisar fosfolípidos, clivando as ligações em diferentes seções, libertando uma variedade de produtos, como por exemplo lisofosfolípidos, ácidos gordos livres (FFA), diacilglicerol (DAG), fosfato de colina e fosfatídios, dependendo do sítio onde a enzima atua no fosfolípido <sup>[13]</sup>.

O tipo de fosfolipase é selecionado dependendo da posição onde a enzima tem de atuar no fosfolípido e são denominadas de PLA1, PLA2, PLB, PLC e PLD <sup>[13]</sup>. As enzimas atuam nos fosfolípidos na interface óleo-água, ficando os fosfolípidos retidos na fase do óleo e as enzimas na fase aquosa <sup>[14]</sup>.

A figura seguinte demonstra uma molécula de fosfolípido e as posições onde cada fosfolipase pode reagir, sendo R a cadeia de ácidos gordos e X o grupo funcional que pode representar colina, etanolamina, inositol ou hidrogénio.

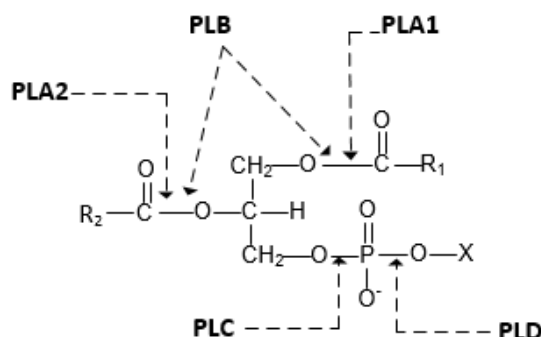


Figura 3.4 Molécula de fosfolípido e respetivas posições de ação das fosfolipases (Adaptado de <sup>[8,14]</sup>)

Apenas cinco tipos de fosfolipases estão disponíveis comercialmente para desgomagem enzimática de óleos: *Lecitase* 10L (pancreática PLA2), *Lecitase Novo* (PLA1 de *Fusarium oxysporum*), *Lecitase Ultra* (PLA1 de *Thermomyces lanuginosus*/ *F.oxysporum*), *Purifine* (PLC de *Bacillus anthracis*/ *Pichia pastoris*) e *LysoMax* (PLA2/LAT de *Streptomyces violaceoruber*). As enzimas *Lecitases*® e *LysoMax*® catalisam a hidrólise de todos os fosfatídios comuns e diferem da enzima *Purifine*® nesse aspeto. Estes fosfatídios são hidrolisados e solúveis em óleo com diacilglicerol e ésteres fosfato solúveis em água <sup>[13]</sup>.

#### 3.5.1 – Fosfolipase A1 (PLA1)

A enzima tem a capacidade de atuar tanto nos fosfolípidos hidratáveis como nos não hidratáveis <sup>[10]</sup>. Detém a capacidade de remover os ácidos gordos agarrados na primeira posição da molécula do fosfolípido (*sn-1*) e produzir 1-lisofosfolípido com o ácido gordo que permanece na segunda posição <sup>[15]</sup>.

Esta enzima apresenta a capacidade de reduzir a quantidade de óleo neutro que é arrastado para o óleo aumentando, assim, o rendimento <sup>[14]</sup>. Na figura seguinte está representado o modo de atuação da enzima PLA1, onde R representa a cadeia de ácidos gordos e X o grupo funcional.

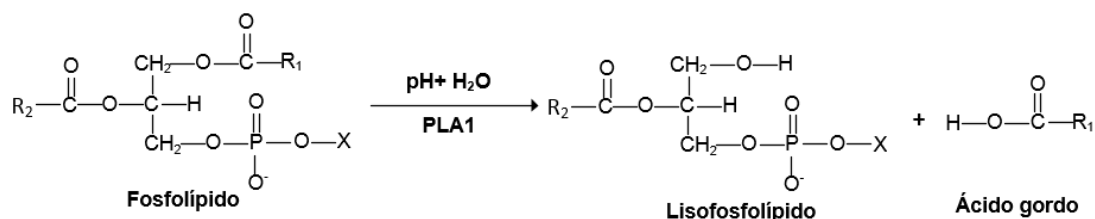


Figura 3.5 Modo de atuação da enzima PLA1 (Adaptado de [10])

### 3.5.2- Fosfolipase A2 (PLA2)

Esta enzima apresenta a característica de conseguir remover o ácido gordo presente na cadeia de fosfolípido que se encontra na segunda posição (*sn-2*) e produzir 2-lisofosfolípido com o ácido gordo que permanece na primeira posição (*sn-1*). Na figura seguinte está representado o modo de atuação da enzima PLA2, onde R representa a cadeia de ácidos gordos e X o grupo funcional [16].

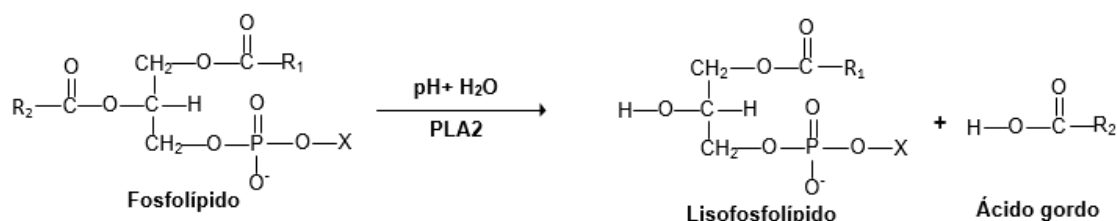


Figura 3.6 Modo de atuação da enzima PLA2 (Adaptado de [17])

### 3.5.3 – Fosfolipase B (PLB)

Esta enzima, também designada por lisofosfolipase, reage com lisofosfolípidos removendo os ácidos gordos que permanecem agarrados à cadeia de glicerol e produzem glicerol-fosfolípido [11].

Embora, as atividades de PLB já tenham sido encontradas em bactérias e fungos esta enzima não tem sido aplicada na desgomagem de óleos vegetais para fins comerciais [12]. Na figura seguinte está representado o modo de atuação da enzima PLB, onde R representa a cadeia de ácidos gordos e X o grupo funcional.

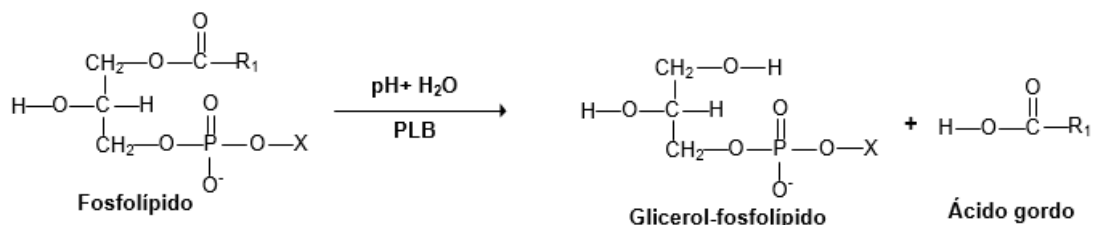


Figura 3.7 Modo de atuação da enzima PLB (Adaptado de [17])

### 3.5.4 – Fosfolipase C (PLC)

Esta enzima apresenta a capacidade de catalisar a hidrólise no grupo *fosfato presente na posição sn-3* em fosfolípidos incluindo fosfatidilcolina, fosfatidiletanolamina e fosfatidilserina com a formação de 1,2-diácilglicerol e ésteres fosfóricos solúveis em água como fosforilcolina, fosforiletanolamina e fosforilserina, compostos constituintes dos óleos, o que resulta num aumento significativo no rendimento do óleo <sup>[17]</sup>.

A fosfolipase C proveniente de *P.Pastoris* é utilizada na refinação de óleo de soja e de outros óleos alimentares. Para tal, esta é adicionada ao óleo cru em níveis suficientes para conseguir hidrolisar os fosfolípidos. Os ésteres fosfóricos que permanecem no óleo são removidos numa etapa de centrifugação. Os resíduos da enzima são removidos nos passos posteriores de purificação <sup>[18]</sup>. Na figura seguinte está representado o modo de atuação da enzima PLC, onde R representa a cadeia de ácidos gordos e X o grupo funcional.

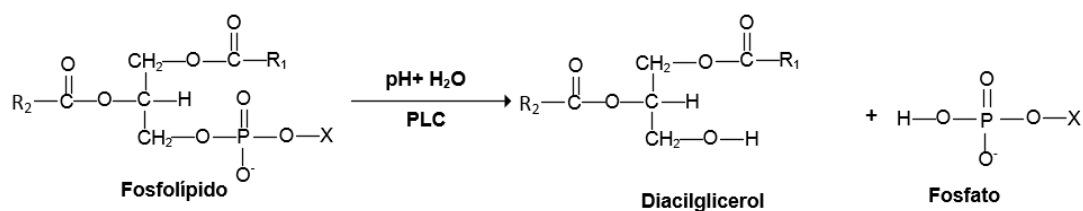


Figura 3.8 Modo de atuação da enzima PLC (Adaptado de <sup>[15]</sup>)

### 3.5.5 – Fosfolipase D (PLD)

Esta enzima, tal como a PLC, ataca a ligação di-éster fosfolípido, clivando o grupo funcional formando ácido fosfatídico <sup>[17]</sup>.

## 4 PROCESSOS DE EXTRAÇÃO A PARTIR DE SEMENTES OLEAGINOSAS

O processo de extração consiste na obtenção de gorduras ou óleos de boa qualidade e isentos, o mais possível, de impurezas, a partir de sementes oleaginosas. Este processo realiza-se tanto por prensagem mecânica como por solventes orgânicos <sup>[19]</sup>.

Em processos de prensagem mecânica, as sementes são reduzidas de tamanho, sofrem tratamento térmico e após serem submetidas a elevada pressão, o óleo é retirado da polpa. Este processo só é vantajoso em sementes com elevado teor de óleo. Em oleaginosas com baixo teor de óleo a extração deve ser realizada com solvente, para compensar economicamente <sup>[20]</sup>.

Em processos de extração por solvente, normalmente emprega-se hexano. Neste tipo de extração, o solvente circula de forma contínua em contracorrente com as sementes, extraindo, assim, o óleo. Após a passagem de hexano pelas sementes, este é removido do óleo através de evaporação e posteriormente destilação a vácuo <sup>[20]</sup>.

Na figura seguinte estão representadas as etapas necessárias para promover a extração por solvente.

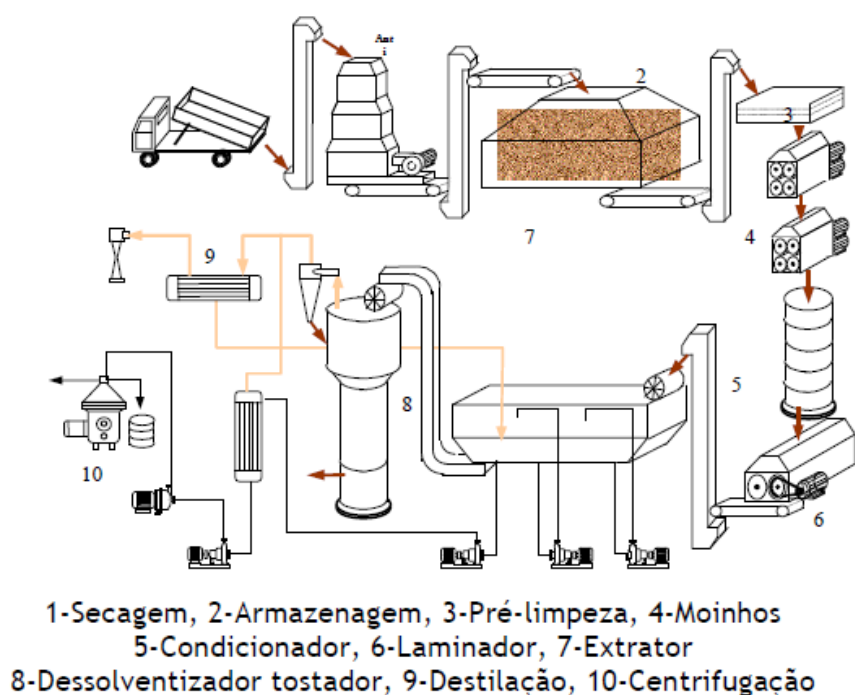


Figura 4.1 Fluxograma de extração de óleos vegetais <sup>[17]</sup>

Na Sovena Oilseeds Portugal S.A. são utilizadas três tipos de oleaginosas diferentes: colza, girassol e soja, sendo estas explicitadas *a posteriori*. É de salientar que neste projeto apenas será estudado o óleo de soja para a etapa de desgomagem.

#### 4.1- Colza (*Brassica napus*)

A colza é uma planta oleaginosa produzida na Europa, China, Canadá e Índia, apresentando o seu óleo um elevado teor de monoinsaturados e de polinsaturados e apresentando baixo teor de gordura saturada (< 7%). O teor de insaponificáveis presentes é de 0,5-1,2 % sendo essencialmente esteróis e tocoferóis. Esta oleaginosa apresenta na sua constituição 34-40% de óleo. Neste tipo de óleo, o ácido gordo mais abundante é o ácido oleico seguindo do ácido linoleico [22].

Todas as variedades de sementes de colza colhidas produziam um óleo com elevado teor de ácidos eicoseinóico e erúcico, os quais não são considerados essenciais para o desenvolvimento humano, sendo, em 1956, os aspetos nutricionais questionados. Os níveis de ácido erúcico e glucosinolatos foram reduzidos, preenchendo os requisitos de qualidade, utilizando, para este fim, uma variedade de colza geneticamente modificada denominada de canola (nome derivado de “Canadian Oil Low Acid”) [22].



Figura 4.2 Sementes e planta de colza

#### 4.2- Girassol (*Helianthus annus*)

Estas oleaginosas são originárias da América do Norte, podendo ser encontradas em planícies do noroeste do Canadá até a América do Sul. O girassol é a segunda maior fonte de óleo vegetal do mundo, sendo a maioria produzida na Rússia [22], sendo cerca de 90% da sua produção mundial destinada à extração do óleo bruto [23]. Estas plantas originam um óleo límpido de cor amarelo dourado claro, com odor e sabor suave característico [24].

A utilização mais comum da planta de girassol refere-se o consumo dos seus frutos (aquênios) ou na alimentação de aves [24].

A semente do girassol possui cerca de 24% de proteína e 47% de óleo, apresentando o óleo desta oleaginosa 11% de gordura saturada, com um elevado teor de ácidos gordos polinsaturados [22]. A quantidade de óleo de girassol deve-se ao seu elevado conteúdo de ácidos gordos não saturados (85 a 91%), representados na maioria por ácido oleico e linoleico e em menor percentagem o ácido palmítico e esteárico [24].



Figura 4.3 Planta e semente de girassol

### 4.3- Soja (*Glycine maxima*)

A soja é cultivada em vários países do mundo mas os seus maiores produtores são os Estados Unidos da América, Brasil, Argentina e China <sup>[22]</sup>. O seu óleo é o mais utilizado no mundo, apresentando uma coloração amarelada, límpida, com odor e sabor suave característico <sup>[23]</sup>.

A semente de soja contém cerca de 40% de proteínas e 20% de óleo, os restantes 40% dividem-se em 35% de hidratos de carbono e 5% de cinzas.

A soja é vista como uma fonte completa de proteínas, uma vez que contém quantidades significativas de todos os aminoácidos essenciais que devem ser providenciados ao corpo humano <sup>[18]</sup>. Devido ao seu baixo teor de ácidos saturados, o óleo de soja é uma excelente fonte de ácidos gordos essenciais (ácidos gordos polinsaturados, apresentando um elevado teor de ácido linoleico (ómega 6), ácido oleico (ómega 9) e ácido linolênico (ómega 3) <sup>[25]</sup>.

A constituição do óleo de soja cru contém muitas substâncias que são consideradas impurezas que necessitam de ser removidas <sup>[25]</sup>. Estas impurezas são resíduos sólidos resultantes do processo de extração, como mostra a tabela seguinte:

Tabela 4.1 Composição do óleo de soja cru (Adaptado de <sup>[5]</sup>)

Componentes	Níveis
Triglicéridos	95-97%
Ácidos gordos livres	0,3-1,1 %
Fosfolípidos	1,5- 25%
Metais	30-150 ppm
Clorofila	50-1200 ppb
Tocoferóis	0,06-0,15%
Esteróis	0,3-0,5%
Hidratos de carbono	0,01-0,02%

#### 4.3.1.- Processo de extração do óleo de soja

A extração desta oleaginosa é efetuada com solvente, hexano, devido à fácil dissolução deste no óleo sem reagir com os restantes componentes e devido à sua imiscibilidade com a água <sup>[26]</sup>. Para facilitar a transferência do solvente para o interior das sementes é necessário que estas sejam trituradas e laminadas.



Após contacto com o solvente, o óleo é recuperado de duas formas distintas, uma vez que o óleo se aglomera às partículas de forma diferente. Nas partículas que foram anteriormente trituradas e laminadas, o óleo forma uma camada em torno das partículas sendo recuperadas por dissolução. Já nas sementes que estão intactas, o óleo necessita de ser removido do interior das destas através de difusão.

Durante a extração, a velocidade de desengorduramento da semente é muito rápida decrescendo ao longo do processo. Na prática, pretende-se alcançar, após a extração, um conteúdo de óleo no farelo de cerca de 0,5 a 0,6%.

A solução de óleo no solvente é chamada de micela <sup>[23]</sup>. Esta é destilada, para ocorrer separação do solvente do óleo. O destilado do solvente e a água são condensados sendo reciclados para o processo de extração, e o óleo, isento de solvente, é arrefecido e armazenado para posterior refinação <sup>[20]</sup>.

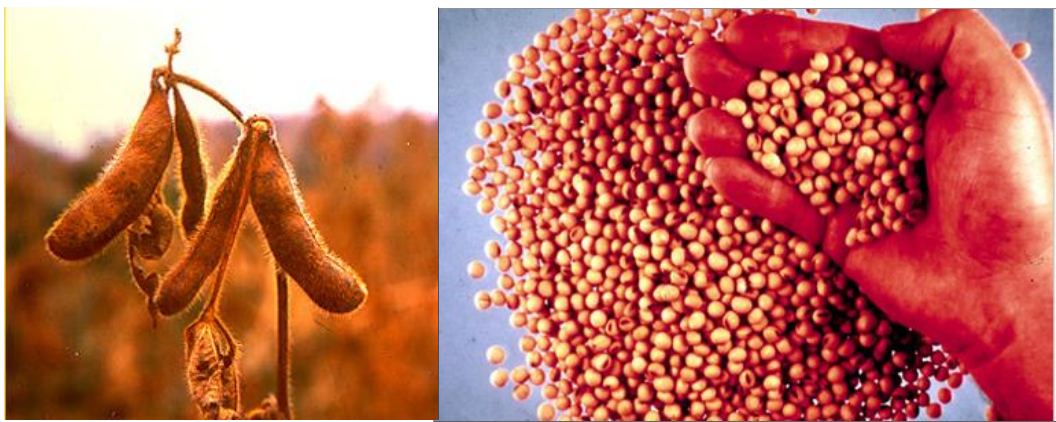


Figura 4.4 Vagem e sementes de soja

## 5 PROCESSOS DE REFINAÇÃO

O objetivo da refinação de óleos cru provém da necessidade de remoção de compostos indesejáveis que afetam a qualidade, estabilidade, sabor, odor e aparência do óleo. Estes compostos indesejáveis podem ser desde fosfolípidos, ácidos gordos livres, iões metálicos e gomas. Assim, estabeleceram-se processos químicos e físicos que visam a obtenção de um produto que cumpra as conformidades exigidas por lei para serem introduzidos na alimentação humana [12].

Após o pré-tratamento, prensagem e extração dos óleos através das sementes (colza, girassol e soja), inicia-se o processo de refinação do óleo cru, que pode ser física ou química. Este processo consiste em 4 etapas, para o caso da soja e colza, obtendo-se óleo refinado [27].

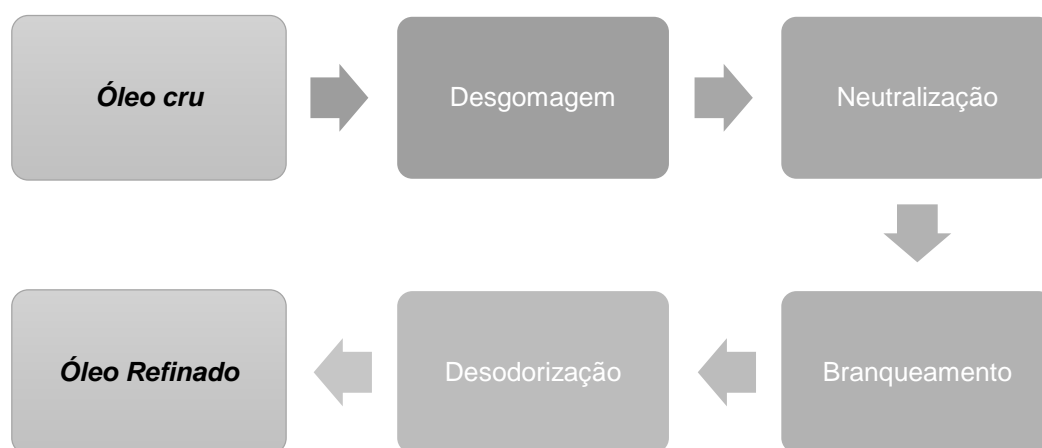


Figura 5.1 Fluxograma das etapas de refinação (Adaptado de [27])

### 5.1- Processo de refinação física

Neste processo, os ácidos gordos livres são removidos do óleo num único passo de destilação durante a etapa de desodorização. Este processo normalmente tem as seguintes características:

- Apenas pode ser utilizado em alguns tipos de óleo cru, por exemplo óleo de palma;
- Depende da eficiência da etapa de desgomagem;
- Não produz grandes quantidades de efluentes, representativo de uma melhor eficiência ambiental;
- Evita a produção de sabões, evitando assim tratamento posterior;
- Envolve um custo de produção menor [28].

O diagrama de blocos referente a este processo encontra-se em Anexo 3.

### 5.2- Processo de refinação química

Este processo utiliza soda cáustica para neutralizar os ácidos gordos livres presentes no óleo. Este tipo de refinação apresenta as seguintes características:



- Pode ser utilizado para um larga variedade de óleos crus, incluindo soja, girassol e colza;
- Produz produtos quimicamente estáveis;
- Produz sabões que necessitam de posterior tratamento e descarga;
- Apresenta custos de produção mais elevados [28].

O diagrama de blocos referente a este processo encontra-se em Anexo 3.

### 5.2.1- Desgomagem

É a primeira etapa de um processo de refinação química. Esta pode ser efetuada com o auxílio de água, onde todos os fosfolípidos hidratáveis são eliminados do óleo, ou com o auxílio de um reagente capaz de remover também os fosfolípidos não hidratáveis [12]. No caso da Sovena Oilseeds Portugal S.A. são utilizados água e ácido fosfórico para promover a reação de desgomagem, removendo, assim, praticamente todos os fosfolípidos hidratáveis e não hidratáveis nesta etapa.

Existem outros tipos de desgomagem, embora mais complexos, como a Super Desgomagem ou Desgomagem TOP, que permitem uma diminuição razoável do teor de fósforo presente no óleo [12].

Durante esta etapa a maioria dos fosfolípidos, dos sais de cálcio e magnésio e dos sais de ácido fosfatídico são removidos. Na figura encontra-se ilustrada a reação onde são removidos sais de magnésio:

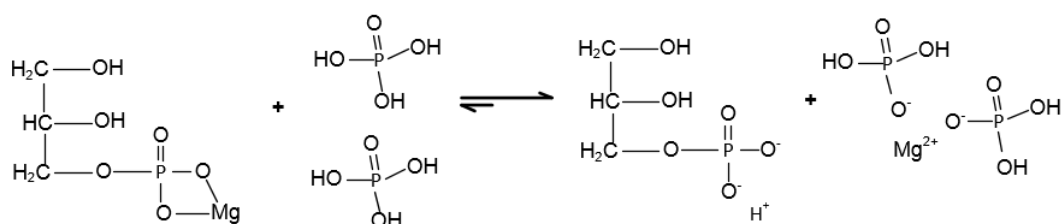


Figura 5.2 Reação de desgomagem química

A eficiência da sua remoção depende do rácio relativo de hidratação de cada um destes componentes, como mostra a tabela seguinte [11]:

Tabela 5.1 Rácio relativo de hidratação de diferentes fosfolípidos (Adaptado de [11])

Fosfolípidos	Rácio relativo de hidratação
Fosfatidilcolina (PC)	100
Fosfatidilinositol (PI)	44
Sal de cálcio proveniente de fosfatidilinositol	24
Fosftidiletanolamina (PE)	16
Ácido fosfatídico (PA)	8,5
Sal de cálcio proveniente de fosfatidiletanolamina	0,9
Sal de cálcio proveniente de ácido fosfatídico	0,6

### 5.2.2- Neutralização

A principal função da neutralização é a remoção de ácidos gordos livres, através de uma reação simples entre estes e soda cáustica (hidróxido de sódio), onde a sua concentração varia consoante o óleo cru que se estiver a refinar. A função da soda nesta etapa de refinação passa por reagir com grupos hidroxilo (-OH) fazendo com que os sais de sódio se tornem solúveis em água facilitando a posterior separação da fase pesada (óleo) <sup>[21]</sup>.

Porém, existem reações secundárias que a soda cáustica pode promover. Uma reação possível de ser realizada é a reação entre a soda com a molécula de triglicérido, o que pode resultar numa diminuição do rendimento do óleo refinado. A outra possível reação surge quando a soda promove a saponificação e a formação de emulsões, derivadas da molécula de diacilglicerídeo, que dificulta a separação de fases de óleo e água <sup>[29]</sup>.

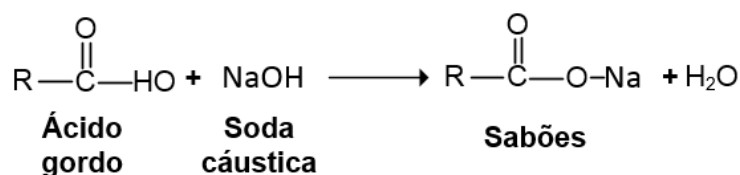


Figura 5.3 Reação de neutralização (saponificação) (Adaptado de <sup>[15]</sup>)

A soda não traz apenas efeitos negativos na neutralização, muito pelo contrário, este reagente reduz a quantidade de metais, como o ferro, reage com os compostos de fenol, principais promotores da acidez do óleo <sup>[29]</sup>.

O processo de neutralização consiste na adição de soda cáustica diluída e posteriormente a separação dos sabões produzidos através de processos de centrifugação <sup>[9]</sup>. Na figura seguinte está representado o diagrama processual desta etapa de refinação.

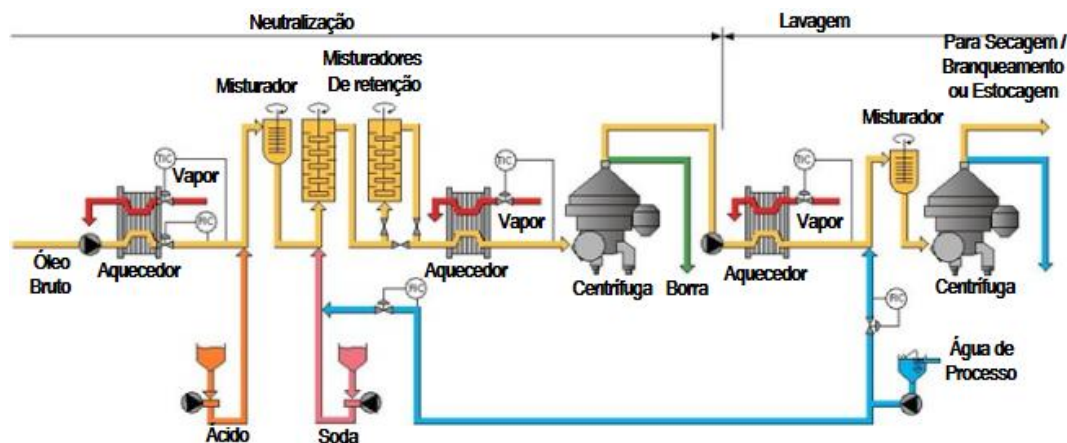


Figura 5.4 Diagrama processual da etapa de neutralização <sup>[9]</sup>

### 5.2.3- Branqueamento

Esta etapa é essencial para a remoção de compostos corados (clorofila, caroteno), hidroperóxidos, metais e sabões. Para a execução desta etapa pode ser utilizado argilas não ativadas. O material mais utilizado, a nível industrial, são as terras ácidas de branqueamento ativadas produzidas através de um material denominado de *montmorillonite*. A sua utilização advém da eficiente remoção de impurezas indesejadas nos óleos vegetais.

Existem muitas reações que ocorrem na presença destas terras de branqueamento como a remoção de sabões, que diminui substancialmente a quantidade de ácidos gordos livres, mas esta reação apresenta a desvantagem de desativar as terras, o que faz com que seja prioritária a redução do teor de sabões até cerca de 10-30 ppm antes da etapa de branqueamento. Uma outra reação que pode ocorrer, devido à acidez ou às propriedades catalíticas das terras, é a hidrólise dos triglicéridos. Esta reação diminui o teor de ácidos gordos livres, dependendo das condições reacionais. A terceira reação possível de ocorrer é a decomposição de hidroperóxidos, que promovem a formação de impurezas, dependente do grau de oxidação do óleo que irá ser branqueado.

Esta etapa é preferencialmente executada a vácuo para que seja evitada a oxidação no óleo e para promover uma rápida secagem do mesmo, tendo-se, assim, um produto com maior qualidade [20].

O processo de branqueamento exige tanques agitados com sistemas de aquecimento com vapor. Quando o óleo se encontra seco e a uma temperatura de cerca de 80°C adicionam-se as terras, numa proporção de 1 a 4% em peso sobre o óleo, dependendo do tipo de óleo que se pretende branquear. O óleo é posteriormente arrefecido e separado das terras [21].

O diagrama de fluxos correspondente a esta etapa encontra-se em Anexo 3.

#### 5.2.4- Desodorização

Esta é a ultima etapa da refinação de óleos vegetais e tem o principal objetivo de remover ácidos gordos livres, carotenoides, cetonas e aldeídos e outros contaminantes como pesticidas e hidrocarbonetos, que dão ao produto um odor indesejado [20]. Este processo passa por uma destilação com auxílio de vapor direto, arrastando, assim, todos os compostos voláteis do óleo. A utilização de vapor direto permite a redução na pressão de volatilização dos componentes a serem removidos, sendo o processo realizado a uma temperatura que não afete as características dos óleos [12].

O processo de desodorização depende do tipo de óleo, normalmente efetuada a uma temperatura compreendida entre os 180 a 270°C e sob vácuo entre os 2 a 6 mbar. O tempo de retenção varia entre os 15 até 80 minutos. Este tipo de processo é constituído por 4 etapas básicas: desarejamento, aquecimento, retenção e arrefecimento.

A primeira etapa tem como finalidade a remoção de oxigénio dissolvido bem como a humidade residual presente no óleo, este passo é normalmente efetuado a uma temperatura de 80°C sob vácuo. Assim, é evitado, na etapa de aquecimento, a oxidação do óleo ou o aumento da acidez por cisão dos triglicéridos. Nesta mesma etapa, o óleo é levado à temperatura de desodorização através da troca de calor entre o óleo já desodorizado e o fluido de aquecimento (vapor de água a alta temperatura).

Na etapa de retenção, o óleo é submetido a tratamento com injeção de vapor por forma à remoção de todos os compostos voláteis por arraste.

Na última etapa, de arrefecimento, a temperatura do óleo é reduzida até à temperatura de armazenamento, para que não ocorra perda de qualidade nem reversibilidade da reação [26].

Os desodorizadores podem ser descontínuos ou por *batch*, semi-contínuos ou contínuos [13].

O diagrama de fluxos correspondente a esta etapa de refinação encontra-se em Anexo 3.

## 6 DESCRIÇÃO DE ETAPAS DE DESGOMAGEM

Existem várias técnicas de desgomagem implementadas industrialmente: Desgomagem aquosa, Desgomagem ácida, Super/Uni Desgomagem, Desgomagem TOP e Desgomagem enzimática <sup>[13]</sup>.

### 6.1- Desgomagem aquosa

Os fosfolípidos hidratáveis são removidos através da adição de água ao óleo cru. Os fosfolípidos são constituídos por DAG acoplado a um éster fosfórico polar. A adição de água faz com que ocorra a hidratação deste éster, fazendo com que o fosfolípido seja conduzido para a interface óleo-água. Os fosfolípidos hidratados arrastam óleo neutro para a interface formando emulsões ou gomas, constituídas por água e fosfatídios não hidratáveis e outras impurezas, como sabões. Estas gomas são separadas do óleo através de centrifugação <sup>[27]</sup>.

Este tipo de desgomagem apresenta a desvantagem de não conseguir remover as gomas não hidratáveis nem os oxidantes metálicos para obtenção de níveis em que não é verificada cor nem estabilidade oxidativa <sup>[4]</sup>. É contudo, o tipo de desgomagem utilizado quando se quer recuperar lecitina <sup>[12]</sup>.

Tabela 6.1 Características principais da Desgomagem Aquosa (Adaptado de <sup>[28]</sup>)

<b>Características processuais</b>	Remove apenas fosfatídios hidratáveis; Fosfatídios secos do óleo de soja são vendidos como lecitina.
<b>Parâmetros processuais</b>	Temperatura do óleo: 75-90°C; Adição de água: Dependente do teor de fosfatídios; Tempo de reação: > 30 minutos com misturador estático.
<b>Resultados</b>	Fosfatídios residuais: Não hidratáveis+ máx. 0,1% de hidratáveis; Perda de óleo: máx: 35% óleo nas gomas Humidade: < 0,5% sem secador a vácuo; < 0,1% com secador a vácuo.

Na figura seguinte está representado um diagrama de fluxos correspondente a Desgomagem Aquosa.

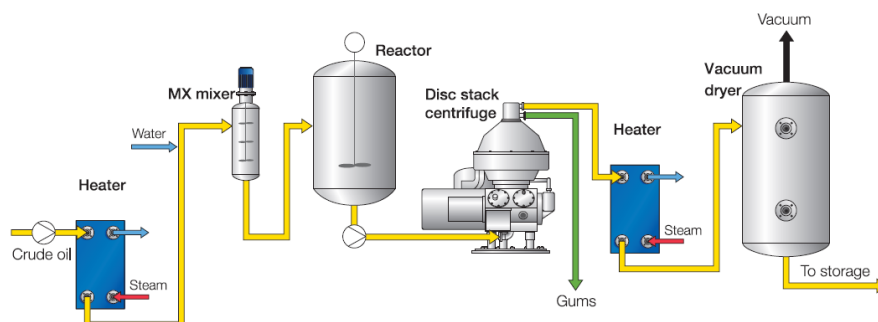


Figura 6.1 Diagrama processual de desgomagem aquosa <sup>[27]</sup>

## 6.2- Desgomagem ácida

Consiste na adição de água e ácido fosfórico ao óleo cru para que os fosfolípidos não hidratáveis precipitem, devido à reação entre o ácido fosfórico com os iões metálicos que são libertados do óleo, ligando-se, assim, aos fosfatos livres do ácido sendo posteriormente complexados e tornando os fosfolípidos hidratáveis [12].

É introduzida água quente simultaneamente para promover a aglomeração dos fosfatídios favorecendo uma separação mais eficiente. Esta separação é efetuada numa centrífuga onde o óleo neutro é considerado a fase leve e as gomas a fase pesada. O óleo neutro obtido contém sabões na sua constituição, pelo que é necessário um passo de lavagem com auxílio de ácido cítrico. Para remover os fluidos de lavagem é efetuada outra centrifugação e posterior secagem do óleo neutro a vácuo [12,28].

Este processo traz a desvantagem de um maior consumo de reagentes uma vez que uma grande quantidade de ácido fosfórico utilizado requer uma grande quantidade de soda cáustica, para que o óleo seja neutralizado na etapa seguinte, neutralização.

Tabela 6.2 Características processuais da Desgomagem ácida (Adaptado de [28])

<b>Características processuais</b>	Adequado no tratamento de óleo de palma, coco e oliveira assim como gorduras animais; Remoção de fosfatídios, proteínas e outros componentes; Redução do consumo de terras de branqueamento; Maior estabilidade do óleo.
<b>Parâmetros processuais</b>	Temperatura do óleo: 90°C; Adição de ácido: 0.1-0.3% ácido fosfórico/cítrico; Tempo de retenção: min. 5 minutos; Adição de água: 2-3% de volume.
<b>Resultados</b>	Fosfatídios residual: Depende do tipo de óleo; Humidade: <0,5% sem secador a vácuo; <0,1% com secador a vácuo.

Na figura seguinte está representado um diagrama de fluxos correspondente a Desgomagem Ácida.

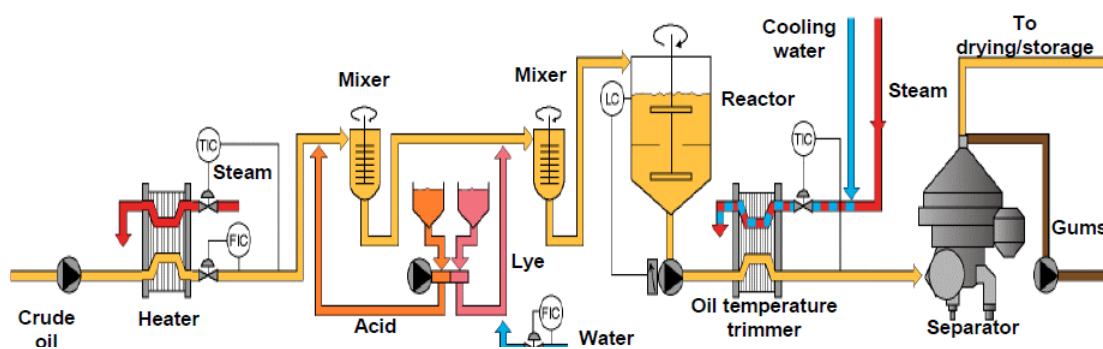


Figura 6.2 Diagrama processual de desgomagem ácida [25]

### 6.3- Super/Uni Desgomagem

Difere da desgomagem ácida devido ao fato de ocorrer uma etapa de arrefecimento que visa facilitar a formação de cristais de fosfolípidos levando a uma diminuição dos níveis de fósforo residual. Este processo é um método bastante económico devido ao baixo custo energético necessário bem como a reduzida quantidade de reagentes necessários [12,28].

Tabela 6.3 Características processuais da Super/Uni Desgomagem (Adaptado de [28])

<b>Características processuais</b>	Processo patenteado por Unilever; Pode ser combinado com remoção parcial de ceras.
<b>Parâmetros processuais</b>	Temperatura do óleo: 75°C; Adição de ácido: 0.1-0.3% de ácido cítrico; Tempo de retenção do ácido: 15 minutos; Temperatura de hidratação: 25°C; Adição de água: Dependente do teor de fosfatídios; Tempo de hidratação: 3 horas; Temperatura de separação: 65-75°C; Adição de soda: Suficiente para neutralizar $\pm 0.1\%$ FFA.
<b>Resultados</b>	Fosfatídios residual: < 10 ppm P; Conteúdo residual das ceras: < 150 ppm.

Na figura seguinte está representado um diagrama de fluxos correspondente a Super/Uni Desgomagem.

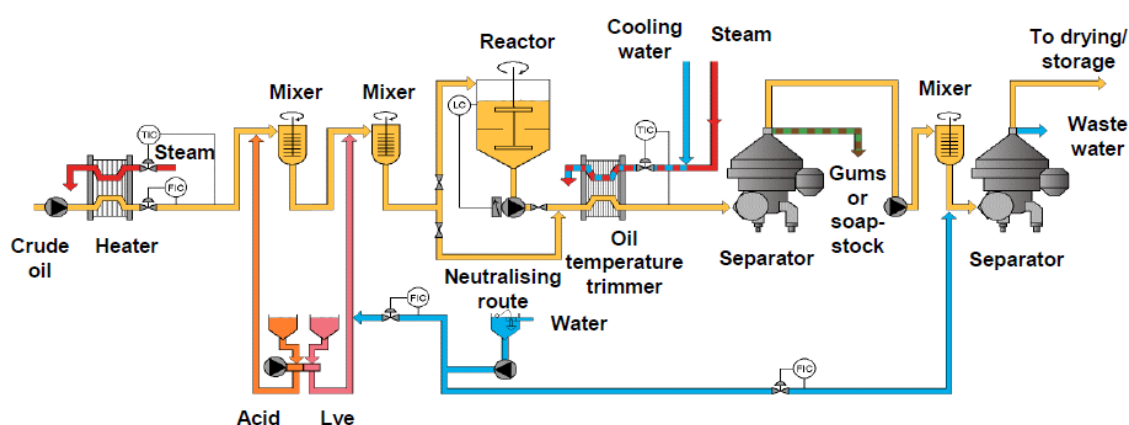


Figura 6.3 Diagrama processual de Super desgomagem (patenteado por Unilever) [25]

## 6.4- Desgomagem TOP

Este tipo de desgomagem, patenteado por *Vandemoortele*, é um processo que pode auxiliar a desgomagem do óleo cru ou óleo que já sofreu uma etapa de desgomagem aquosa, sendo este misturado e posteriormente adicionado ao óleo uma pequena quantidade de ácido diluído. Após o tempo de reação, o óleo é neutralizado com soda cáustica. Os fosfatídios que já se encontram hidratados são removidos, por centrifugação, numa primeira centrífuga, com a menor perda de óleo possível.

Para a separação das partículas residuais, o óleo é alimentado a uma segunda centrífuga, após adição de uma pequena quantidade de água. As gomas separadas com elevado teor de óleo são recicladas através da corrente de óleo cru ou alimentadas diretamente na primeira centrífuga. Após secagem é obtido óleo com baixa humidade residual e baixo teor de fósforo. Este processo oferece a vantagem de se obter um elevado rendimento, baixos custos de produção e investimento [12,28].

Na figura seguinte está representado um diagrama de fluxos correspondente a Desgomagem TOP.

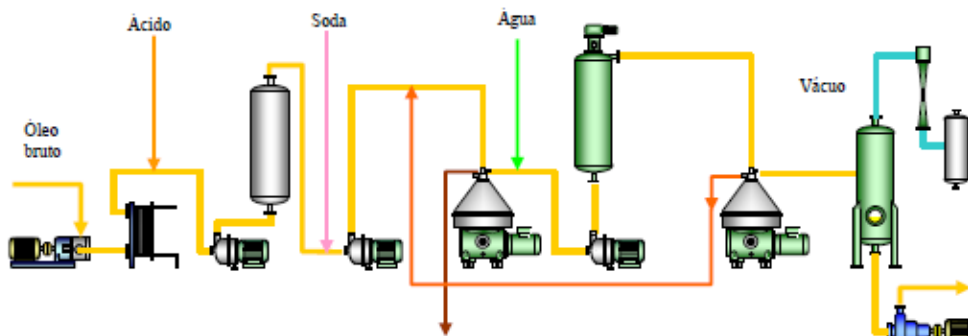


Figura 6.4 Diagrama processual de desgomagem TOP (patenteado por Vandemoortele) [25]

## 6.5- Desgomagem Enzimática

Este tipo de desgomagem foi elaborada pela primeira vez no ano de 1990, por *Roehm e Lurgi*, com o nome comercial “processo *EnzyMax*”, onde se constatou que as enzimas fosfolipases tinham a capacidade de converter fosfolípidos não hidratáveis em hidratáveis, removidos posteriormente por centrifugação [13], uma vez que ao contrário de catalisadores químicos, as enzimas são capazes de atuar apenas em moléculas alvo deixando as restantes intactas. Por exemplo, as enzimas fosfolipases, como a *Purifine®PLC* (fosfolipase C), apenas reage com fosfolípidos (impurezas no óleo cru) deixando os restantes constituintes do óleo intactos.

As fosfolipases quebram os fosfolípidos em fragmentos dividindo os componentes solúveis em óleo dos solúveis em água, reduzindo, assim, a formação de emulsões. Com isto, é possível diminuir a quantidade de goma conduzindo, assim, a uma separação mais eficiente do óleo da fase aquosa, diminuindo a perda de rendimento verificada nos processos de desgomagem convencionais, o que traz grandes vantagens como a redução nas quantidades de ácido e base necessárias, a redução de efluentes produzidos no processo de refino, o aumento no rendimento do óleo desgomado e a redução dos custos operacionais [26].



Devido ao elevado custo das enzimas este processo é recomendado para óleos com baixo teor de fosfolípidos, embora se tenha constatado que para óleos ricos em fosfolípidos um pré-tratamento através de desgomagem aquosa conseguiria satisfazer na mesma as necessidades [13].

O processo *EnzyMax* é constituído por 4 etapas. A primeira visa ajustar as condições ideais para a reação da enzima, pH e temperaturas ótimas. A segunda etapa é a adição da solução enzimática, a terceira a reação da enzima e a quarta etapa a separação de lisofosfatídios do óleo, a uma temperatura próxima dos 75°C [11].

Na figura seguinte está representado um diagrama de fluxos correspondente a Desgomagem Enzimática.

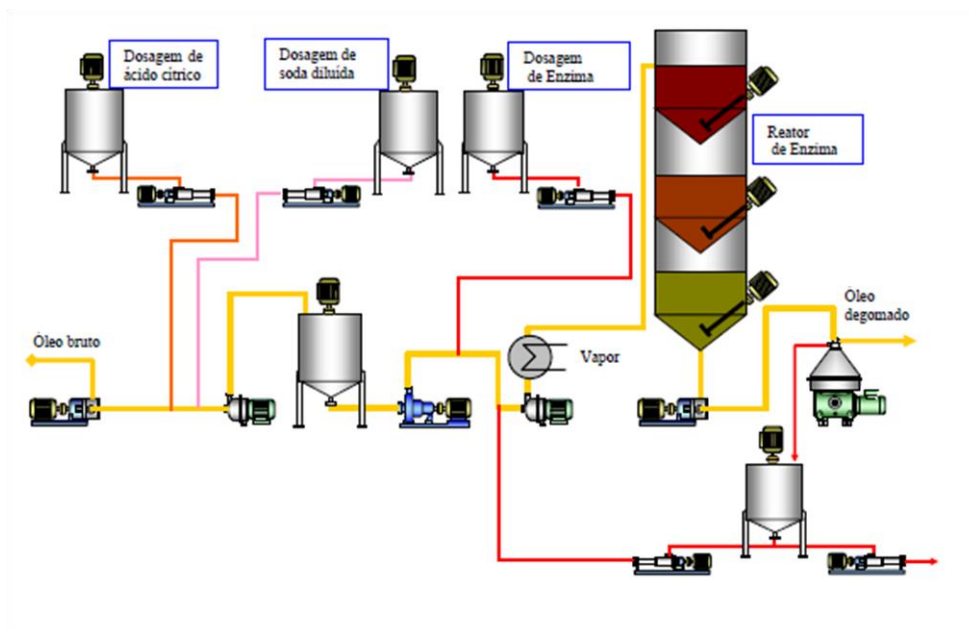


Figura 6.5 Diagrama processual de desgomagem enzimática (patenteado por EnzyMax®) [27]

## 6.6- Subprodutos de desgomagem

Durante a etapa de desgomagem são formadas gomas, também denominadas de massas de neutralização. Estas apresentam uma densidade superior à do óleo desgomado pelo que estas quando centrifugadas depositam-se na camada inferior (fase subnadante) [16].

Este tipo de gomas apresentam valor comercial, sendo utilizadas em indústrias de alimentos e farmacêuticos [13] pelo que é necessário verificar qual das enzimas promove a formação mais eficiente destas, sem que a perda de óleo seja muito significativa.

Na etapa de desgomagem ácida, as gomas produzidas funcionam como emulsionantes e são responsáveis pela diminuição do rendimento do óleo. Contudo, na desgomagem enzimática a enzima atua por forma a eliminar as propriedades emulsionantes das gomas, diminuindo assim a quantidade de gomas produzidas, aumentando consequentemente o rendimento do óleo [30]. Abaixo encontra-se representada uma figura ilustrativa:



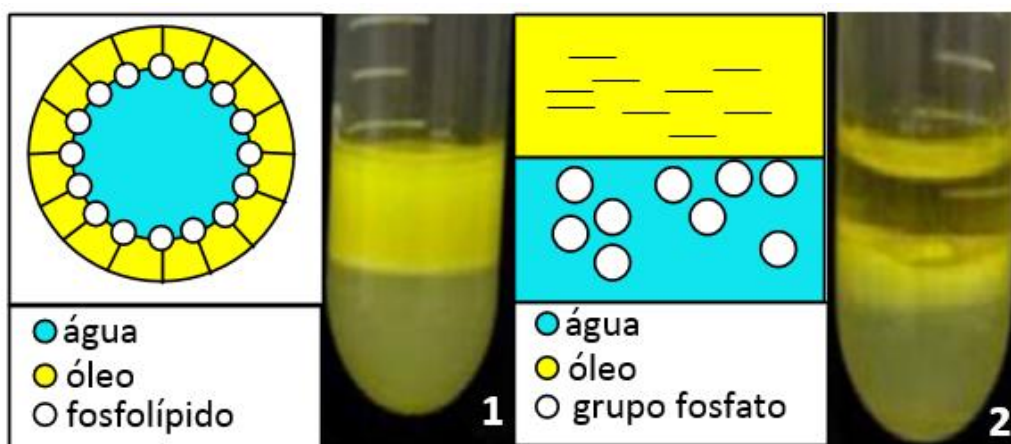


Figura 6.6 Forma de atuação de desgomagem convencional (1) e de desgomagem enzimática (2).  
(Adaptado de <sup>[30]</sup>)

## 7 PREPARAÇÃO ENZIMÁTICA COM *PURIFINE*®

---

A enzima *Purifine*® é uma biomolécula que está a revolucionar o mercado da refinação de produtos com elevado teor de fósforo bem como a produção de biodiesel, devido ao aumento nos rendimentos e à diminuição dos custos de produção. Este fato advém da facilidade que esta apresenta na integração na maioria dos processos convencionais de refinação de óleos vegetais sem que sejam feitas muitas alterações quer ao processo quer aos equipamentos pré-existent.

A implementação desta enzima promove tanto a remoção de impurezas, provenientes de fosfolípidos, e aumenta os benefícios em termos de rendimento quando comparado com a desgomagem aquosa ou com desgomagem através de enzimas alternativas.

As condições ótimas propostas para este tipo de enzima encontram-se representadas em Anexo 4 <sup>[31]</sup>.

### 7.1- Funcionamento da Enzima

Os fosfolípidos presentes nos óleos vegetais reduzem a eficiência da separação do óleo e da goma. O fosfolípido é constituído por uma parte solúvel em óleo e outra parte solúvel em água. A adição de água ao óleo cru resulta na hidratação dos fosfolípidos, movendo-se para a interface óleo-água, formando uma emulsão ou goma. Posteriormente a separação da goma da água é efetuada utilizando um processo de centrifugação, fazendo com que o óleo neutro (Triacilglicerol) seja arrastado com fosfolípidos que ainda permanecem intactos, provocando uma diminuição no rendimento durante a desgomagem <sup>[32]</sup>.

Assim, a presença da enzima faz com que a separação do óleo seja mais eficiente uma vez que reduz o volume da goma produzida, permite uma separação mais eficiente das duas fases presentes, reduz a perda de óleo para a fração de goma e aumenta o rendimento do óleo capturando 1,2-diacylglicerol da fase do óleo <sup>[32]</sup>.

O funcionamento da enzima encontra-se representado em Anexo 4.

### 7.2- Desgomagem utilizando a Enzima *Purifine*®

Esta enzima tem a capacidade de converter fosfatídios em DAG, sem a formação de ácidos gordos livres e reduz a quantidade de óleo neutro arrastado para as gomas do óleo, aumentando assim o rendimento da reação. O rendimento ganho com este tipo de processo, quando comparado com os convencionais, é igual à quantidade de óleo neutro arrastado e DAG <sup>[30]</sup>.



## 8 METODOLOGIA

Em parceria com a empresa americana, DSM, a Sovena Oilseeds Portugal S.A. propôs-se a estudar a implementação de um novo método de desgomagem: A desgomagem enzimática, utilizando, para este fim, a enzima fosfolipase A2 (PLA2), de nome comercial *Purifine®*PLA2 bem como uma mistura contendo as enzimas fosfolipase A2 (PLA2), fosfolipase C (PLC) e fosfolipase Pi (PLPi), de nome comercial *Purifine®*SB4.

Os ensaios laboratoriais a efetuar neste estudo têm como objetivo o cumprimento de requisitos de desgomagem, daí a escolha destas enzimas, uma vez que estas apresentam uma capacidade de remoção dos fosfolípidos não hidratáveis (NHP) de cerca de 70%, sendo os restantes, fosfolípidos hidratáveis (HP), removidos através do processo de desgomagem aquosa, sendo portanto também introduzida água desmineralizada no processo.

A empresa parceira neste estudo providenciou um protocolo experimental bem como as soluções de enzima para efetuar os ensaios em laboratório, sendo as suas composições referenciadas na tabela seguinte:

Tabela 8.1 Denominação das amostras e enzimas presentes nas mesmas

Amostra	Componentes da amostra	%	Número CAS
<b><i>Purifine®</i> PLA2</b>	Fosfolipase A2	1-10	9001-84-7
	Fosfolipase C	0.01-1.94	9001-86-9
<b><i>Purifine®</i> SB4</b>	Fosfolipase A2	0.15-1.5	9001-84-7
	Fosfolipase Pi	0.15-0.75	63551-76-8

Para estes ensaios foram utilizadas amostras de óleo de soja cru, extraído de sementes provenientes do Brasil, retiradas diretamente da produção.

Primeiramente, foram analisados os componentes presentes no óleo de soja, isto é, o teor em fósforo, cálcio e magnésio e foram analisadas, também, a acidez e o teor em sabões presente no mesmo.

Em Anexo 5 e 6 encontram-se as fichas de seguranças relativas às enzimas *Purifine®*PLA2 e *Purifine®*SB4, respetivamente. Em Anexo 7 encontram-se os equipamentos utilizados para a realização dos ensaios laboratoriais.

Verificou-se, pela literatura, que existem parâmetros que influenciam a atividade e o desempenho das enzimas, sendo eles:

1. Temperatura de reação;
2. Tempo de reação;
3. Quantidade de água;
4. pH do óleo;
5. Método de ajuste de pH;
6. Método de adição de água e enzima;
7. Método de execução de ensaios.

A empresa parceira sugeriu condições operatórias ótimas, por forma a dar início aos ensaios laboratoriais, sendo a quantidade de enzima ótima de 0,0020 mL/g óleo tendo este projeto como objetivo minimizá-la para 0,0010 mL/ g óleo. Na figura seguinte encontram-se representas as condições operacionais fornecidas.

$T_{\text{reação}}=60^{\circ}\text{C}$	$\text{pH}=7$	$v_{\text{enzima}}=0,0010 \text{ ou } 0,0020$ $\text{mL/g óleo}$
3% $\text{H}_2\text{O}$	$t_{\text{reação}}=2\text{h}$	<b>Forte agitação</b>

Figura 8.1 Condições operatórias propostas pela empresa parceira

Assim, no desenvolvimento laboratorial, elaboraram-se vários ensaios, manipulando todos estes parâmetros, por forma a verificar quais as condições operatórias ótimas das duas enzimas. As variações efetuadas de todos os parâmetros manipulados são descritas na figura abaixo.

<b>Temperatura de reação (<math>^{\circ}\text{C}</math>)</b>	<b>Tempo de retenção (h)</b>	<b>Quantidade de água (%)</b>	<b>pH do óleo</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>•40</li> <li>•45</li> <li>•50</li> <li>•55</li> <li>•60</li> <li>•65</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>•1,5</li> <li>•2</li> <li>•2,5</li> <li>•3</li> <li>•4</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>•3</li> <li>•4</li> <li>•5</li> <li>•6</li> <li>•10</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>•4</li> <li>•4,5</li> <li>•5</li> <li>•7</li> </ul>
<b>Método de ajuste de pH</b>	<b>Método de adição de água e enzima</b>	<b>Método de execução de ensaios</b>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>•Ajuste antes do aquecimento do óleo</li> <li>•Ajuste antes e depois do aquecimento do óleo</li> <li>•Ajuste após o aquecimento do óleo</li> <li>•Ajuste antes e depois da adição de água</li> <li>•Ajuste após a adição de água</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>•Simultâneo</li> <li>•Separado</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>•Diretamente sobre a placa de aquecimento</li> <li>•Em banho maria</li> <li>•Em banho maria com papel de alumínio</li> </ul>	

Figura 8.2 Parâmetros manipulados

A quantidade de enzima não é referenciada como um parâmetro manipulável uma vez que este é o fator determinante da viabilidade do projeto, pelo que para cada parâmetro manipulado foram ensaiadas várias quantidades de enzima.

É de salientar que a quantidade de enzima e a quantidade de água adicionadas ao processo são diretamente proporcionais ao caudal de óleo cru de entrada, isto é, as percentagens de água são relativas ao caudal de entrada no início do processo de desgomagem.

Em Anexo 8 encontram-se os protocolos experimentais utilizados para a realização de ensaios neste projeto.

## 8.1- Descrição dos Métodos de ajuste de pH

Foram realizados diversos métodos de ajuste de pH, isto é, realizaram-se ensaios onde o ajuste foi efetuado antes do aquecimento do óleo, antes e depois do aquecimento, antes e depois da adição de água e finalmente apenas após o aquecimento do óleo até à temperatura de reação.

Foram efetuados todos estes métodos uma vez que à medida que foram elaborados ensaios se verificou que o óleo varia o valor de pH com o aumento da temperatura bem como com a adição de água, mesmo que desmineralizada. Assim, foi relevante estudar todos estes métodos por forma a verificar qual deles implicaria um menor gasto de reagentes e que não interferisse diretamente com a etapa de desgomagem, tendo-se optado por ajustar o pH apenas após o aquecimento do óleo.

Por forma a simplificar a análise de resultados posterior foram denominados os métodos por:

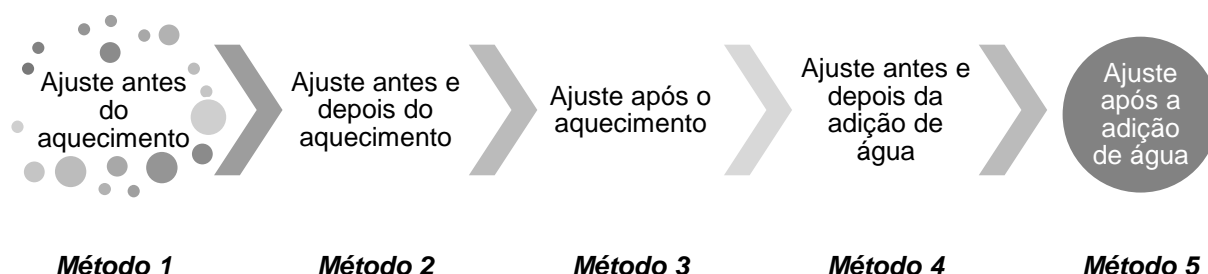


Figura 8.3 Denominação dos diferentes métodos de ajuste de pH

## 8.2- Descrição dos Métodos de adição de enzima e água no processo

Foram efetuados dois métodos de introdução de enzima e água no processo diferentes, nomeadamente, a introdução de água antes da adição da enzima e a adição de água e enzima em simultâneo.

Optou-se por estudar estes dois métodos uma vez que ao introduzir água primeiramente no processo esta iniciaria o processo de desgomagem aquosa, favorecendo, assim, a hidratação dos HP. Com a posterior introdução de enzima, estas biomoléculas iniciariam o processo de hidratação dos NHP. Os resultados obtidos para este tipo de método não foram os mais favoráveis, apesar de na teoria ser a forma mais eficiente de introdução no processo. Denomine-se este método por *Método Separado*.

Verificou-se, assim, pela literatura, que a forma mais favorável e que revelaria melhores resultados seria a introdução simultânea de água e enzima, favorecendo, assim, a hidratação dos NHP por parte da enzima e simultaneamente a hidratação dos HP por parte da água <sup>[11]</sup>. Denomine-se este método por *Método Simultâneo*.

### 8.3- Descrição dos Métodos de execução de ensaios.

Para a realização de ensaios foram testadas três formas distintas de proceder com a reação, ilustradas nas figuras abaixo referenciadas.

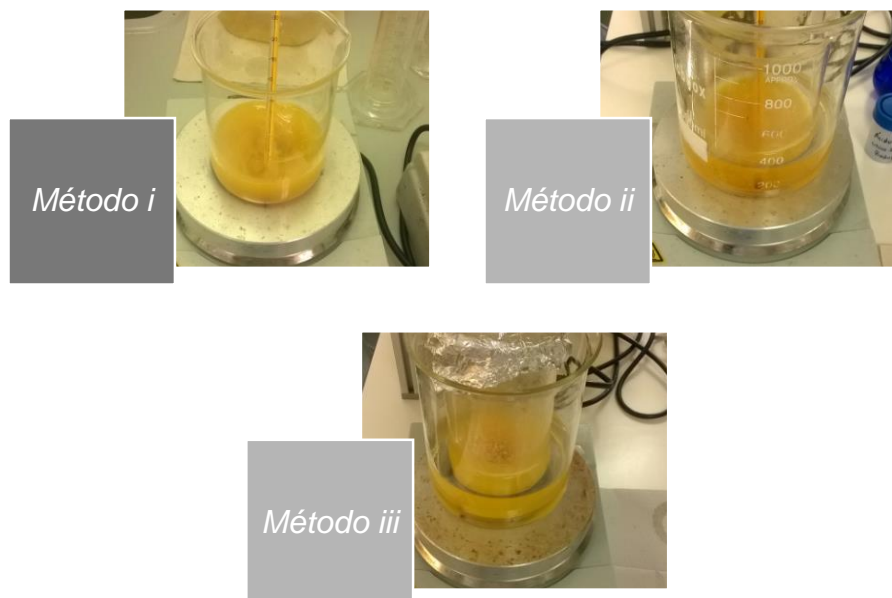


Figura 8.4 Métodos de execução de ensaios

- *Método i* (diretamente em cima da placa de aquecimento)

Este método provou não ser o mais eficiente para a realização dos ensaios em laboratório, uma vez que tendo o copo diretamente sobre a placa de aquecimento provocaria alterações de temperatura difíceis de controlar, isto é, caso a temperatura baixasse do valor estipulado ter-se-ia que aguardar o aquecimento da placa para aumentar a temperatura do óleo. No caso de a temperatura aumentar ter-se-ia uma placa fria, auxiliar, ao lado da placa em utilização, e colocar-se-ia o copo com óleo apenas a agitar na placa auxiliar.

- *Método ii* (copo de óleo em banho maria)

Devido ao fato de se ter banho-maria para aquecer o óleo verificou-se que este método era mais eficiente, quando comparado com o *Método i*, devido ao fato de se conseguir controlar a temperatura de forma mais competente. Se a temperatura aumenta-se tirar-se-ia o copo de óleo do banho, colocando-o a agitar numa placa de aquecimento auxiliar fria, caso contrário, aumentar-se-ia a temperatura da placa de aquecimento aquecendo assim a água do banho-maria, mantendo a temperatura do óleo constante.

- *Método iii* (em banho maria com alumínio, para simular ambiente fechado)

Por forma a garantir uma similaridade com o processo industrial, colocou-se papel de alumínio no topo do copo de forma a simular um tanque fechado. Desta forma, conseguiu-se verificar melhores resultados relativamente à eficiência da desgomagem. Para além disso, este método auxiliou o fato de se conseguir proceder a uma agitação mais forte, homogeneizando, assim, de forma mais competente a mistura. Outro fato observado aquando da realização de ensaios foi a condensação obtida através do calor libertado pelo óleo durante a reação. Esta condensação poderá ter ajudado a hidratação dos HP, favorecendo a desgomagem.

## 9 ANÁLISE DE RESULTADOS E DISCUSSÃO

Uma vez que a quantidade de enzima é o fator determinante para a viabilidade deste projeto, para cada parâmetro manipulável (tempo, temperatura, quantidade de água e pH) foram consideradas diferentes quantidades de enzima, por forma a obter uma elevada eficiência de desgomagem, resultante do cumprimento dos requisitos exigidos.

Para verificar esta eficiência, foram analisados parâmetros como teor em fósforo, acidez, teor em sabões e em iões metálicos, nomeadamente cálcio e magnésio, com o objetivo de verificar quais os impactos dos diferentes teores quando se obtêm reduções em teor de fósforo dentro dos requisitos requeridos. *A posteriori*, foram comprovados aspetos referenciados na literatura, como problemas de homogeneização da mistura, proveniente de agitação insuficiente, adição de água e subprodutos de desgomagem.

### 9.1- Enzima Purifine®PLA2

Primeiramente foram efetuados ensaios com a enzima Purifine®PLA2, tendo em consideração as condições operatórias fornecidas pela empresa parceira neste projeto, sendo variada a quantidade de enzima.

Tabela 9.1 Reduções em teor de fósforo segundo condições da empresa parceira

T <sub>reação</sub> (°C)	t <sub>reação</sub> (h)	m <sub>H2O</sub> (% w/w)	pH <sub>óleo</sub>	Venzima (mL/ g óleo cru)	Método de ajuste de pH	Redução em teor de fósforo (ppm)
60	2	3	7	0,0010	Método 1	82,0
				0,0020	Método 4	142,0
				0,0015	Método 1	38,0

Uma vez que pelos ensaios realizados não se alcançaram reduções em teor de fósforo muito elevadas, com exceção do ensaio com 0,0020 mL/ g óleo cru de enzima que reduziu em cerca de 142 ppm o teor em fósforo, valor este que quando comparado com os restantes ensaios mostra ser um pouco discrepante, decidiu-se aumentar o tempo de reação para 3 horas, modificando a quantidade de enzima.

Tabela 9.2 Reduções em teor de fósforo aumentando o tempo de reação

T <sub>reação</sub> (°C)	t <sub>reação</sub> (h)	m <sub>H2O</sub> (% w/w)	pH <sub>óleo</sub>	Venzima (mL/ g óleo cru)	Método de ajuste de pH	Redução em teor de fósforo (ppm)
60	3	3	7	0,0010	Método 2	51,0
				0,0020	Método 2	118,0
				0,0015	Método 2	163,0

Embora se tenha obtido reduções elevadas, segundo estas condições operatórias, verificou-se que o teor em fósforo obtido não alcançava o requisito mínimo de desgomagem, pelo que se decidiu efetuar mais ensaios, aumentando a quantidade de água por forma a que os fosfolípidos hidratáveis (HP) fossem removidos do óleo através de desgomagem aquosa, sendo os fosfolípidos não hidratáveis (NHP) removidos por desgomagem enzimática.

Para além de se aumentar a quantidade de água empregue, considerou-se que a quantidade mínima de enzima utilizada nos ensaios anteriores (0,0010 mL/ g óleo cru) não seria



suficiente para a desgomagem, pelo que se realizaram ensaios com uma quantidade superior de enzima (0,0025 mL/ g óleo cru).

Tabela 9.3 Reduções em teor de fósforo aumentando a quantidade de água

T <sub>reação</sub> (°C)	t <sub>reação</sub> (h)	m <sub>H<sub>2</sub>O</sub> (% w/w)	pH óleo	Venzima (mL/ g óleo cru)	Método de ajuste de pH	Redução em teor de fósforo (ppm)
60	3	6	7	0,0015	Método 3	110,0
				0,0020	Método 2	138,0
				0,0025	Método 3	35,0

Após a elaboração destes ensaios observou-se que a redução obtida não seria suficiente, pelo que se constatou pela literatura que a atividade relativa da enzima PLA2 é máxima quando se opera a uma pH = 4 e a uma temperatura de 45°C <sup>[33]</sup>, como ilustrado nas figuras seguintes. Verificou-se, também, que o método mais utilizado industrialmente para a adição de água e enzima no processo é o *Método 3*, pelo que os ensaios seguintes foram realizados de acordo com o mesmo.

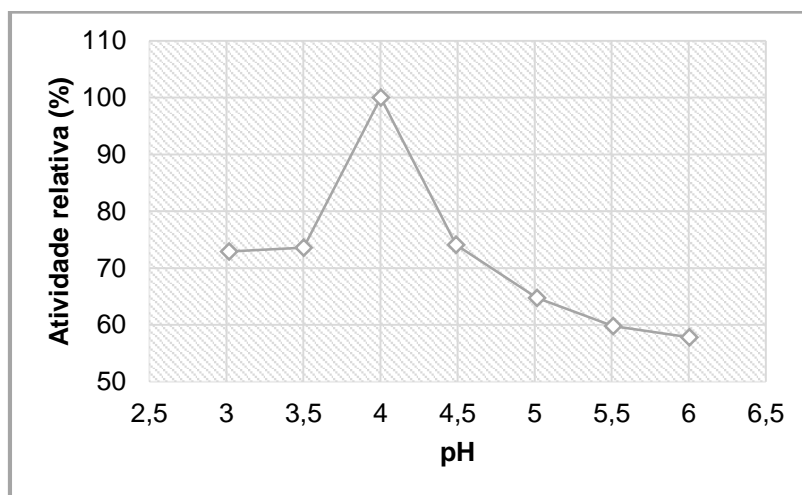


Figura 9.1 Atividade relativa da enzima PLA2 vs pH (Adaptado de <sup>[33]</sup>)

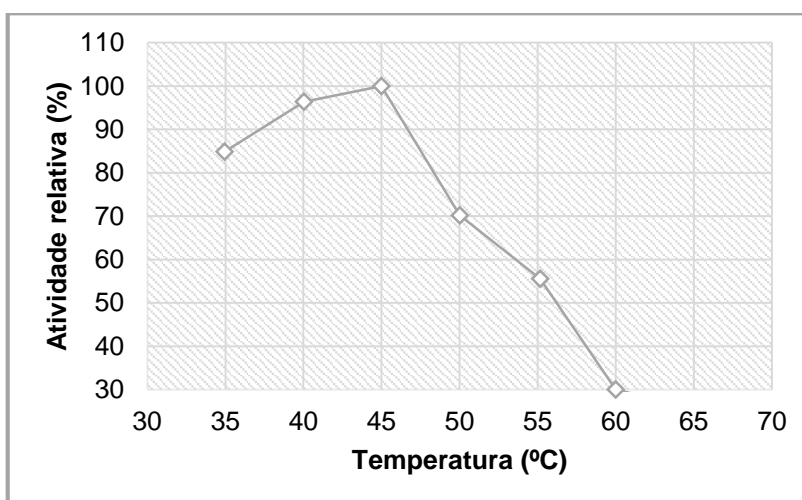


Figura 9.2 Atividade relativa da enzima PLA2 vs Temperatura (Adaptado de <sup>[33]</sup>)

Assim, procedeu-se à elaboração de ensaios a pH=4, de forma a verificar se a temperatura exigida pelas enzimas é de fato 45°C, como representado na figura 34. Para tal, diminuiu-se progressivamente a temperatura de reação.

Tabela 9.4 Reduções em teor de fósforo a pH=4

T <sub>reação</sub> (°C)	t <sub>reação</sub> (h)	m <sub>H2O</sub> (% w/w)	pH óleo	Venzima (mL/ g óleo cru)	Redução em teor de fósforo (ppm)
60	3	6	4	0,0015	125,0
				0,0020	144,6
				0,0025	133,4
		3		0,0015	116,8
				0,0025	108,0
				4	0,0020
		10		0,0020	100,0

Constatou-se que a pH=4 a uma temperatura de 60°C o óleo não era desgomado eficientemente, pelo que se procedeu à realização de ensaios a uma temperatura de 55°C.

Tabela 9.5 Reduções em teor de fósforo a pH=4 e T=55°C

T <sub>reação</sub> (°C)	t <sub>reação</sub> (h)	m <sup>H2O</sup> <sub>(% w/w)</sub>	pH óleo	Venzima (mL/ g óleo cru)	Redução em teor de fósforo (ppm)	
55	3	6	4	0,0015	114,0	
				0,0020	156,0	
				0,0025	109,0	
					0,0015	108,0
					0,0020	115,0
						106,0
					0,0020	114,0
						93,0
					10	

Verificou-se que uma temperatura de 55°C não desgoma eficientemente o óleo, pelo que posteriormente se decidiu utilizar a quantidade de enzima e água que promoveram melhores resultados (0,0020 mL/ g óleo cru e 6%, respetivamente) e manipular a temperatura.

Tabela 9.6 Reduções em teor de fósforo manipulando a temperatura de reação

T <sub>reação</sub> (°C)	t <sub>reação</sub> (h)	m <sub>H2O</sub> (% w/w)	pH óleo	Venzima (mL/ g óleo cru)	Redução em teor de fósforo (ppm)
50	3	6	4	0,0020	170,0
45					173,0
40					167,1

Salienta-se que sob as mesmas condições, a enzima PLA2 apresenta, como relatado na literatura, melhores resultados, relativamente à redução do teor de fósforo, a uma temperatura de 45°C [33].

Em suma, a temperatura ótima do processo de Desgomagem Enzimática com *Purifine*®PLA2 é de 45°C a pH=4.

Por forma a minimizar os custos com reagentes, nomeadamente, água e enzima, foram manipulados estes dois parâmetros.

Tabela 9.7 Reduções em teor de fósforo otimizando variáveis a 45°C e pH=4

T <sub>reação</sub> (°C)	t <sub>reação</sub> (h)	m <sub>H<sub>2</sub>O</sub> (% w/w)	pH óleo	Venzima (mL/ g óleo cru)	Redução em teor de fósforo (ppm)
45	3	3	4	0,0020	167,5
		5		0,0015	169,9
		6		0,0020	175,0
		10		0,0015	168,7
				0,0020	172,7
				0,0020	168,9

A quantidade de água que satisfazia as necessidades de desgomagem, e onde se obteve maiores reduções do teor em fósforo, era de 5% da quantidade de óleo, com uma quantidade de enzima de 0,0020 mL/ g óleo cru. Por último, manipulou-se o tempo de reação, por forma a diminuir o tempo de retenção e minimizar o custo de equipamentos.

Tabela 9.8 Reduções em teor de fósforo com diferentes tempos de reação

T <sub>reação</sub> (°C)	t <sub>reação</sub> (h)	m <sub>H<sub>2</sub>O</sub> (% w/w)	pH óleo	Venzima (mL/ g óleo cru)	Redução em teor de fósforo (ppm)
45	3	5	4	0,0020	175,0
	2,5				165,7
	2				163,1
	1,5				150,6

Após 3 horas de reação, a desgomagem cumpria os requisitos impostos para esta etapa de refinação, tendo reduções em teor de fósforo de cerca de 175 ppm.

É de salientar que dependendo do teor de fósforo do óleo cru existe a necessidade de ajustar a quantidade de enzima, pelo que se conclui que com a enzima *Purifine®PLA2* se tem com:

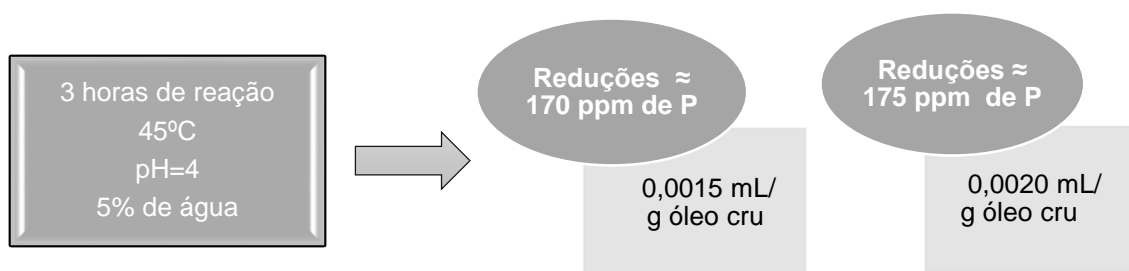


Figura 9.3 Reduções em teor de fósforo sob condições otimizadas para a enzima Purifine®PLA2

É possível também concluir que com:

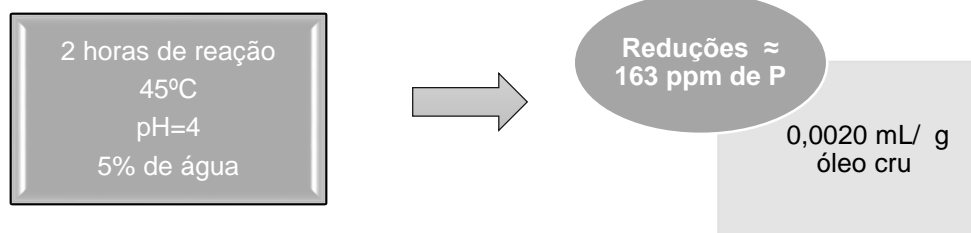


Figura 9.4 Reduções em teor de fósforo com 2 horas de reação, 45°C, pH=4 e com 0,0020 mL PLA2/ g óleo cru

## 9.2.- Enzima *Purifine*®SB4

Posteriormente a serem encontradas as condições ideais para o desempenho da enzima *Purifine*®PLA2, procedeu-se a ensaios com a enzima *Purifine*®SB4.

Iniciou-se os ensaios com esta enzima tendo em consideração as condições operatórias disponibilizadas pela empresa parceira.

Tabela 9.9 Redução em teor de fósforo utilizando condições fornecidas pela empresa parceira

T <sub>reação</sub> (°C)	t <sub>reação</sub> (h)	m <sub>H2O</sub> (% w/w)	pH <sub>óleo</sub>	Venzima (mL/ g óleo cru)	Método de ajuste de pH	Redução em teor de fósforo (ppm)
60	2	3	7	0,0020	Método 4	138,0

Observou-se que estas condições operatórias não satisfaziam as necessidades de desgomagem, pelo que se aumentou a quantidade de água, por forma a hidratar os HP e utilizou-se o *Método 3* de ajuste de pH, adicionando, assim, a enzima e a água em simultâneo.

Tabela 9.10 Redução em teor de fósforo alternado a quantidade de água e o Método de ajuste de pH

T <sub>reação</sub> (°C)	t <sub>reação</sub> (h)	m <sub>H2O</sub> (% w/w)	pH <sub>óleo</sub>	Venzima (mL/ g óleo cru)	Redução em teor de fósforo (ppm)
60	2	5	7	0,0020	159,6

Aumentando a quantidade de água para 5% do peso em óleo constatou-se uma redução superior em teor de fósforo, concluindo, assim, que esta será considerada a quantidade ótima de água no processo. Posteriormente, tencionou-se minimizar o tempo de retenção bem como a quantidade de enzima introduzida na etapa de refinação.

Tabela 9.11 Redução em teor de fósforo manipulando tempo de retenção e quantidade de enzima

T <sub>reação</sub> (°C)	t <sub>reação</sub> (h)	m <sub>H2O</sub> (% w/w)	pH óleo	Venzima (mL/ g óleo cru)	Redução em teor de fósforo (ppm)
60	2	5	7	0,0015	154,9
	1,5			0,0020	143,0
				0,0015	156,9
				0,0010	151,9
				0,0005	150,6
				1	0,0010

Os ensaios experimentais, referente à tabela anterior, verificam que as condições impostas pela empresa parceira, resultam em reduções em teor de fósforo capazes de executar a etapa de desgomagem mas ainda assim inferiores às observadas aquando da realização de ensaios com a enzima *Purifine*®PLA2, pelo que não existiu a necessidade de manipular a temperatura nem o pH, comprovando, assim, as condições operatórias ideais para esta enzima.

Devido ao fato da quantidade de enzima a adicionar depender do teor em fósforo do óleo cru, constata-se que a enzima *Purifine*®SB4 para as condições operatórias abaixo referidas apresenta as seguintes reduções:

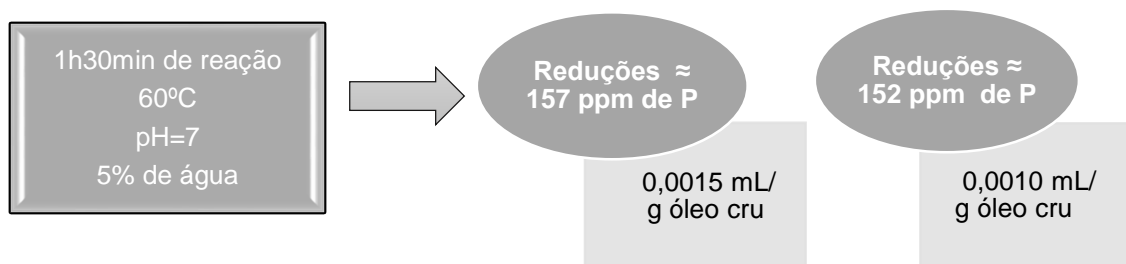


Figura 9.5 Reduções em teor de fósforo sob condições otimizadas para a enzima *Purifine*®SB4

Sendo possível também concluir que para a mesma enzima se obtém:

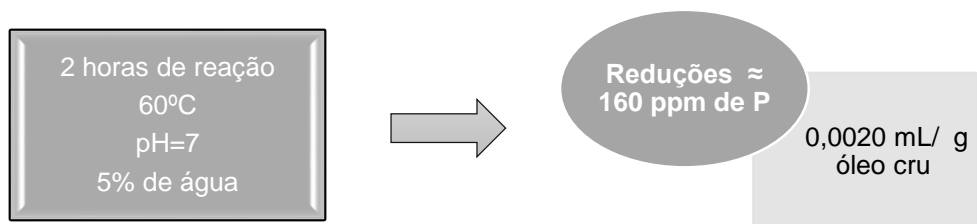


Figura 9.6 Reduções em teor de fósforo com 2 horas de reação para a enzima *Purifine*®SB4

### 9.3- Acidez

A acidez é expressa em percentagem de ácido oleico presente no óleo e é dada pela quantidade de ácidos gordos livres derivados da hidratação dos triglicéridos [34].

Verificou-se, neste projeto, que as enzimas *Purifine*® não alteram significativamente a acidez do óleo. Este fato comprova que na etapa seguinte, neutralização, não se terá de alterar o consumo de soda cáustica, de forma a neutralizar os ácidos gordos livres, sendo, assim, um benefício processual.

### 9.4- Teor em sabões

A desgomagem enzimática favorece a diminuição da formação de emulsões, constituídas por água, fosfatídios não hidratáveis e outras impurezas como sabões. Aquando da execução dos ensaios laboratoriais, constatou-se um teor em sabões nulo nas amostras de óleo desgomado, o que comprova a redução de emulsões e consequente aumento de rendimento em

óleo, devido a uma separação mais eficiente do óleo. Para além disto, traz vantagens associadas às etapas de neutralização posteriores, com um menor consumo de soda cáustica e uma menor produção de efluentes industriais.

### 9.5- Teor em Magnésio e em Cálcio

Os dois fatores mencionados apresentam um papel relevante na verificação da eficiência de desgomagem, uma vez que os iões metálicos encontram-se nas extremidades das moléculas de triglicéridos, tornando, assim, os fosfolípidos não hidratáveis e dificultando, consequentemente, a separação destes do óleo <sup>[35]</sup>, como se pode verificar pela reação seguinte:

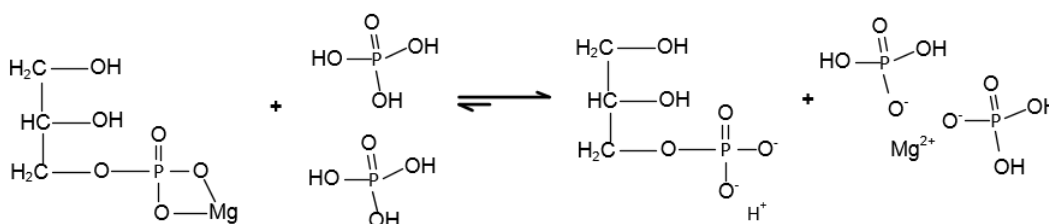


Figura 9.7 Reação de remoção de iões metálicos do óleo após desgomagem química <sup>[35]</sup>

Constatou-se a remoção destes compostos eficientemente quando analisados, confirmando a eficiência da separação. Na tabela seguinte encontram-se representadas as reduções obtidas em teor de magnésio e de cálcio nos ensaios com maiores reduções em teor de fósforo.

Tabela 9.12 Reduções de cálcio e magnésio para os ensaios efetuados para as duas enzimas onde se obtiveram maiores reduções de fósforo

<b>Purifine®PLA2</b>				
Venzima (mL/g óleo)	t <sub>reação</sub> (h)	Redução em P (ppm)	Redução em Mg (ppm)	Redução em Ca (ppm)
0,0015	3	170	41,35	53,45
0,002	3	175	44,3	56
	2	163	44,35	58,25
<b>Purifine®SB4</b>				
Venzima (mL/g óleo)	t <sub>reação</sub> (h)	Redução em P (ppm)	Redução em Mg (ppm)	Redução em Ca (ppm)
0,0015	1,5	157	43,8	59,5
0,001	1,5	152	44,4	59,7
0,002	2	160	43,3	59,9

### 9.6- Subprodutos de desgomagem

De forma a verificar se a desgomagem enzimática produz menos emulsões comparativamente à desgomagem ácida, como relatado na literatura <sup>[30]</sup>, foram comparadas visualmente amostras de óleo desgomado e respetivas gomas como ilustrado na figura seguinte:

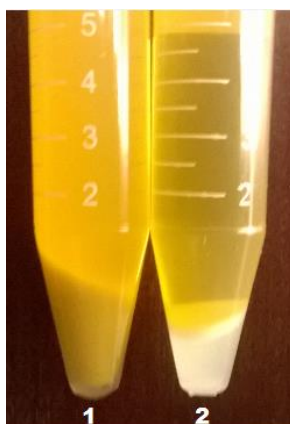


Figura 9.8 Amostras relativas às gomas produzidas na Desgomagem ácida (1) e na Desgomagem enzimática (2)

É de salientar que a amostra retirada para comparação correspondente a desgomagem ácida foi retirada diretamente da linha de produção, sendo imediatamente centrifugada numa centrífuga laboratorial. Por outro lado, a amostra corresponde à desgomagem enzimática foi retirada diretamente da mistura reacional proporcionada em laboratório sendo imediatamente centrifugada da mesma forma.

Visualmente, observa-se que a amostra 2 apresenta uma quantidade inferior de goma, o que verifica a fundamentação literária, concluindo-se uma menor produção de subprodutos de desgomagem e consequente aumento do rendimento em óleo <sup>[30]</sup>.

### 9.7- Adição de água

A adição de água promove a hidratação do material coloidal, levando à formação de emulsões.

Constatou-se que esta adição não promoveu a formação de emulsões, pelo que se verifica que a quantidade de água empregada é ideal para que não ocorra este tipo de precipitações <sup>[36]</sup>.

De forma a garantir que a água hidratava todos os fosfolípidos hidratáveis presentes no óleo, conferiu-se uma forte agitação, tornando os HP insolúveis no óleo <sup>[37]</sup>, ocorrendo a sua precipitação, sendo estes, posteriormente, separados do óleo com um maior facilidade. Este processo garante, assim, a remoção de todos os fosfolípidos, desgomando eficientemente o óleo.

### 9.8- Adição de ácido cítrico

Esta adição realizou-se por forma a ajustar o pH da mistura reacional até ao valor correspondente à máxima atividade da enzima.

## 9.9- Agitação

A agitação é provavelmente um dos fatores que mais influencia a reação de hidratação dos fosfatídios, uma vez que se a agitação não for suficiente, não garantindo uma boa homogeneização entre o óleo, a água e a enzima, não desgoma eficientemente o óleo <sup>[37]</sup>.

Para além disso, uma fraca agitação pode causar problemas na interface óleo/água, aumentando a distância de difusão entre estes dois componentes <sup>[37,38]</sup>, como é possível observar na figura abaixo referenciada:



Figura 9.9 Ensaio laboratorial representativo de uma má homogeneização

Constatou-se, pela literatura, que quanto maior for a quantidade de água adicionada ao processo de desgomagem enzimática maior terá de ser a agitação fornecida ao sistema, por forma a minimizar a distância de difusão, promovendo, para esse efeito, a reação de hidratação dos fosfatídios <sup>[37,38]</sup>. Não foi possível, aquando dos ensaios laboratoriais, promover uma maior agitação, uma vez que os ensaios foram realizados sob condições laboratoriais.

## 9.10- Conclusões

Embora se tenha encontrado as condições processuais ótimas constatou-se algumas limitações para esta etapa.

No início dos ensaios, com a enzima *Purifine*®PLA2, verificou-se limitações que influenciaram a cinética de hidratação dos fosfatídios, afetando, assim, a desgomagem, nomeadamente a quantidade de água e de enzima.

Evidenciou-se, apesar de não ser espectável, que uma maior quantidade de água (por exemplo ensaios realizados com 10% de água), não desgomava tão eficientemente o óleo. Este fato pode ser justificado pela homogeneização, ou seja, a literatura referencia que quanto mais água é promovida ao sistema, maior terá de ser a agitação, de modo a que toda a água consiga reagir. Em laboratório a sua execução tornou-se complicada pois as placas de agitação não o permitiam sem que o copo que continha a mistura reacional fosse deslocado. Uma possível sugestão será exercer este tipo de ensaios em instalações piloto visando a comprovação da constatação referida.

Comprovou-se, ainda, que uma maior quantidade de enzima (por exemplo 0,0025 mL/ g óleo cru) resultava numa menor remoção de fosfatídios, o que também não é expectável. Não foi encontrada na literatura nenhuma justificação para este fato foi apenas possível constatar que



a reação favorecida pelas fosfolipases depende da fração total de enzima que consegue atingir a interface entre o óleo e a solução aquosa de enzima, o que significa, que para uma quantidade superior de enzima no óleo seria necessária uma maior agitação para que a enzima conseguisse atingir a interface de forma eficiente.

Apurou-se que a Enzima *Purifine*®PLA2 apresenta reduções de teor de fósforo superiores às obtidas para a Enzima *Purifine*®SB4, apesar desta última apresentar condições operatórias mais vantajosas relativamente ao tempo de retenção necessário. Assim, torna-se preferencial a escolha da Enzima *Purifine*®PLA2 para a desgomagem enzimática a implementar nas instalações fabris da Sovena Oilseeds Portugal S.A.

# 10 IMPLEMENTAÇÃO DA ETAPA DE DESGOMAGEM ENZIMÁTICA NA UNIDADE FABRIL

## 10.1- Descrição da etapa atual

O processo existente na Sovena Oilseeds Portugal S.A. para a desgomagem de óleo de soja denomina-se por desgomagem ácida. Este tipo de processo retrata uma desgomagem química utilizando, para a hidratação dos NHP, ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ).

O diagrama de blocos representativo desta etapa de refinação encontra-se em Anexo 9.

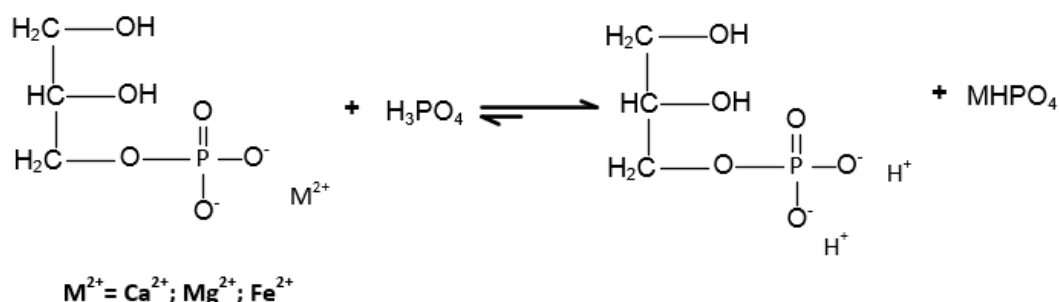


Figura 10.1 Reação de desgomagem química com ácido fosfórico [39]

## 10.2- Alterações necessárias à etapa existente

Verificou-se, após a realização de experiências em laboratório, que as condições processuais da desgomagem enzimática são idênticas às da desgomagem ácida, assim, é possível utilizar alguns dos equipamentos existentes, minimizando os custos de implementação deste processo.

Uma vez que a enzima utilizada necessita de armazenamento a uma temperatura entre os 4-8°C, é necessário um tanque refrigerado com água glicolada, com 30% de etilenoglicol. Para manter esta utilidade nas condições necessárias para o arrefecimento do tanque de armazenamento é necessário um sistema de refrigeração, constituído por um *chiller* para este efeito.

Uma vez que o tempo de retenção é de 3 horas, existe a necessidade de mais um tanque de retenção, por forma a garantir este mesmo período. Existe, também, a necessidade de adicionar ao processo bombas doseadoras de ácido cítrico e de soda cáustica uma vez que o pH do óleo tem de ser o ideal para uma máxima atividade da enzima e para este ajuste é crucial uma sonda medidora de pH.

Para garantir que, após o ajuste de pH, a enzima e a água são adicionadas ao óleo homogeneamente é fundamental um misturador estático.

### 10.2.1- Dimensionamento dos equipamentos necessários

#### 10.2.1.1- Chiller (C-101)

Uma vez que não foi possível determinar o calor gerado pelas enzimas no tanque, com o objetivo de garantir o balanço energético nulo, e sendo o chiller apenas utilizado para arrefecer

a utilidade (água glicolada), recorreu-se a um chiller existente no mercado por forma a determinar a quantidade de utilidade necessária para o arrefecimento do tanque <sup>[40]</sup>. Foi considerado um chiller com a capacidade de 1 Tonelada, quantidade essa necessária para o arrefecimento da utilidade, e procedeu-se à execução dos seguintes passos para o seu dimensionamento <sup>[41]</sup>:

- 1) A partir da capacidade do chiller, calculou-se a potência do sistema de refrigeração, quantificado em BTU (*British Thermal Unit*), por forma a determinar a energia necessária a fornecer ao sistema.

$$BTU/h = \#Tons \times 12\,000$$

Equação 10.1 Cálculo da quantidade de BTU/h debitados pelo Chiller

- 2) A partir da quantidade de energia libertada pelo equipamento é possível determinar o caudal de água glicolada (em galões por minuto-GPM), tendo em consideração a variação de temperatura de entrada e saída do equipamento (foi considerada uma variação de 10).

$$GPM = \frac{BTU/h}{500 \times \Delta T}$$

Equação 10.2 Cálculo do caudal necessário de água glicolada (galões por minuto)

Sabendo o valor do calor específico (*C<sub>p</sub>*) da utilidade (Água-Etilenoglicol 70:30) foi possível determinar o calor gerado pelo sistema de arrefecimento, através da equação:

$$Q = m \times C_p \times \Delta T$$

Equação 10.3 Cálculo do calor necessário a remover do sistema

Onde:

**Q:** Calor necessário a remover do sistema (Mcal/h);

**m:** Caudal mássico de fluido de refrigeração necessário (Kg/h);

**C<sub>p</sub>:** Calor específico (Mcal/Kg.K);

**ΔT:** Variação da temperatura da utilidade (K).

Tabela 10.1 Calor gerado pelo sistema e quantidade de utilidade necessária

m (Kg/h)	563,38
C <sub>p</sub> (Mcal/ Kg.K)	8,91 x 10 <sup>-4</sup>
ΔT (K)	10
Q (Mcal/h)	5,02

Assim, verificou-se que o gasto energético é o expectável pelo que se concluiu que este *chiller* seria o ideal para este tipo de processo, sendo as características do mesmo representadas em Anexo 10.

#### 10.2.1.2- Tanque de Armazenamento de Enzimas (TA-101)

O armazenamento das enzimas tem de ser efetuado a uma temperatura entre os 4-8°C por forma a garantir a não desnaturação das enzimas.

Assim, para o cálculo das dimensões do tanque teve-se em consideração a maior quantidade de enzima necessária para se obter reduções elevadas em teor de fósforo (0,0020 mL PLA2 / g óleo).

Considerando que o caudal de óleo cru é de 11 ton/h:

$$0,0020 \text{ mL PLA2} \longrightarrow 1 \text{ g de óleo cru}$$

$$x \text{ mL PLA2} \longrightarrow 11 \times 10^6 \text{ g de óleo cru}$$

$$x = 22\,000 \text{ mL PLA2} \longrightarrow 22 \text{ L PLA2/h}$$

Considerando armazenamento para 1 mês de laboração (24 horas/dia), o que representa 720 horas mensais de operação, ter-se-á um consumo de 15 840 L de PLA2/mês.

Admitindo que este volume corresponde a uma taxa de ocupação de 80% da capacidade total do tanque, será necessário a implementação de um tanque com 20 m<sup>3</sup>. Para determinar as dimensões do tanque, considerou-se que este apresenta uma geometria cilíndrica, que segue a heurística, H=2D, sendo possível executá-lo da equação:

$$V = Ab \times H (=) V = \pi \times r^2 \times H (=) V = \pi \times \left(\frac{D}{2}\right)^2 \times H (=) V = \pi \times \frac{D^2}{4} \times H (=)$$

$$V = \pi \times \frac{D^2}{4} \times 2D (=) V = \pi \times \frac{D^3}{2} (=) D = \sqrt[3]{\frac{2V}{\pi}}$$

Equação 10.4 Cálculo das dimensões do tanque (TA-101) através do volume

Obtendo-se, assim, as dimensões do tanque representadas na tabela seguinte.

Tabela 10.2 Dimensões do TA-101

TA-101	
Volume (m <sup>3</sup> )	20
Diâmetro (m)	2,34
Altura (m)	4,67

#### 10.2.1.3- Serpentina do TA-101

Uma vez que não é possível determinar o calor gerado pelas enzimas no tanque de armazenamento, foram considerados valores existentes na literatura para processos semelhantes.

Considerando o coeficiente de transferência de calor global relativo a serpentinas, onde circula água glicolada, imersas numa solução aquosa (enzima Purifine®PLA2):

Tabela 10.3 Coeficiente de transferência de calor global <sup>[42]</sup>

Serpentinas imersas		
Fluido da serpentina	Fluido de imersão	U (W/m <sup>2</sup> ·°C)
Água	Solução aquosa	400-700

Foi admitido o valor de U=700 W/ m<sup>2</sup>·°C

Por forma a determinar o caudal mássico de entrada da serpentina, necessário para o arrefecimento do tanque, teve-se em consideração a seguinte equação <sup>[43]</sup>:

$$M = 62,4 \times m \times Sg$$

Equação 10.5 Caudal mássico de entrada na serpentina

Onde:

**M:** Caudal mássico de entrada de fluido de refrigeração na serpentina (Kg/h)

**m:** Caudal mássico de fluido de refrigeração necessário (Kg/h)

**Sg:** Gravidade específica do fluido de refrigeração.

Para a quantidade de fluido de refrigeração, *m*, considerou-se a quantidade necessária para o *chiller* e para a gravidade específica recorreu-se a valores tabelados para fluidos semelhantes à água glicolada.

Tabela 10.4 Valores considerados para o cálculo do caudal mássico de entrada da serpentina

<i>m</i> água glicolada (Kg/h)	563,38
<i>Sg</i> ( <i>molten paraffin</i> )	0,90
<i>M</i> (Kg/h)	31 639,54

Por forma a determinar o calor gerado para conseguir executar o arrefecimento requerido, calculou-se a temperatura média logarítmica segundo <sup>[43]</sup>:

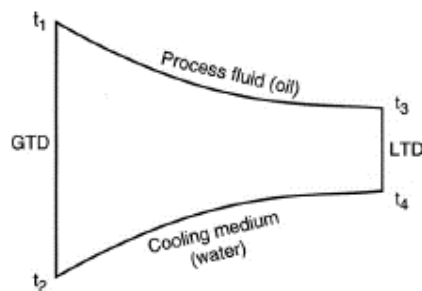


Figura 10.2 Ilustração para o cálculo da temperatura média logarítmica <sup>[43]</sup>

Onde:

**GTD:** Maior diferença de temperatura (dada pela diferença da temperatura de entrada do fluido quente e a temperatura de entrada do fluido frio =  $t_1 - t_2$ ).

**LTD:** Menor diferença de temperatura (dada pela diferença da temperatura de saída do fluido quente e a temperatura de saída do fluido frio =  $t_3 - t_4$ ).

Tendo-se:

$$\Delta T_{ml} = \frac{GTD - LTD}{2,3 \log_{10} \left( \frac{GTD}{LTD} \right)} (=) \Delta T_{ml} = 18,29^\circ F = -7,62^\circ C$$

Equação 10.6 Cálculo da temperatura média logarítmica

Assim, o calor gerado pelo sistema de arrefecimento é dado por <sup>[43]</sup>:

$$Q_{requerido} = M \times Cp \times \Delta T - Q_L$$

Equação 10.7 Cálculo do calor requerido pelo sistema de arrefecimento

Onde:

***Q*<sub>requerido</sub>:** Calor requerido pelo sistema de arrefecimento (kcal/h);

***M*:** Caudal mássico de entrada de fluido de refrigeração na serpentina (Kg/h);

***Cp*:** Calor específico da água glicolada (kcal/Kg-°C)

***Q<sub>L</sub>*:** Calor dissipado através da carcaça do tanque (admitindo que a carcaça apresenta uma espessura de 2 in com isolamento).

Tabela 10.5 Calor gerado pelo sistema de arrefecimento

Cp água glicolada (kcal/Kg-°C)	0,89
Q <sub>L</sub> (kcal/h)	0,10
Q (Mcal/h)	286.27

A área requerida para esta transferência de calor é calculada através de <sup>[43]</sup>:

$$A_r = \frac{Q}{U \times \Delta T_{ml}} = 14,27 \text{ m}^2$$

Equação 10.8 Cálculo da área requerida para a transferência de calor

Posteriormente a serem calculadas as necessidades energéticas do sistema de refrigeração, calculou-se o NPS (tamanho nominal do tubo da serpentina), através de:

$$NPS = \frac{D_{tanque}}{30} = 3,06 \text{ in} = 0.078 \text{ m}$$

Assim, uma vez que é preferencial, neste tipo de processo, tubos com *Schedule 80*, foram considerados valores tabelados, sendo di, Di o diâmetro interno do tubo, in e ft respetivamente, e S a área superficial externa do tubo:

Tabela 10.6 Características do tubo da serpentina

Tamanho do tubo (in)	3
<i>Schedule</i>	80
Diâmetro interno do tubo	di= 2,9 in 0,0737 m
Área superficial externa do tubo (m <sup>2</sup> )	Di= 0,2417 ft S= 0,086

Portanto, tendo-se as propriedades do tubo da serpentina é possível determinar o diâmetro e o comprimento da serpentina requeridos através de <sup>[43]</sup>:

$$D_c = D_{tanque} - 2 \times \varepsilon_{parede \text{ tanque-chicana}} - 2 \times \varepsilon_{chicana-serpentina}$$

Equação 10.9 Cálculo do diâmetro da serpentina

$$L_r = \frac{A_r}{S}$$

Equação 10.10 Cálculo do comprimento requerido da serpentina

Sendo estas representadas na tabela seguinte:

Tabela 10.7 Características e valores necessários ao cálculo da serpentina

$\varepsilon_{parede \text{ tanque-chicana}}$ (m)	0,381
$\varepsilon_{chicana-serpentina}$ (m)	0,305
D <sub>tanque</sub> (m)	2,34
D <sub>c</sub> (m)	0,96
L <sub>r</sub> (m)	51,12

O *pitch* da serpentina, medida entre curvas, apresenta um valor máximo de 5 vezes o tamanho do tubo e um valor mínimo de 2 vezes o tamanho do tubo, sendo o valor mais usual de 2,5 vezes o tamanho do tubo. Então, o número de voltas pode ser determinado através de <sup>[43]</sup>:

$$N = \frac{L_r}{\sqrt{(\pi \times D_c)^2 + p^2}}$$

Equação 10.11 Cálculo do número de voltas

Obtendo-se os seguintes resultados:

Tabela 10.8 Pitch e número de voltas da serpentina em torno do tanque

Pitch-p (m)	0,19
N	16

#### 10.2.1.4- Agitador e Chicanas

Considerou-se um agitador de hélice com fluxo axial, como representado na figura seguinte <sup>[43]</sup>:

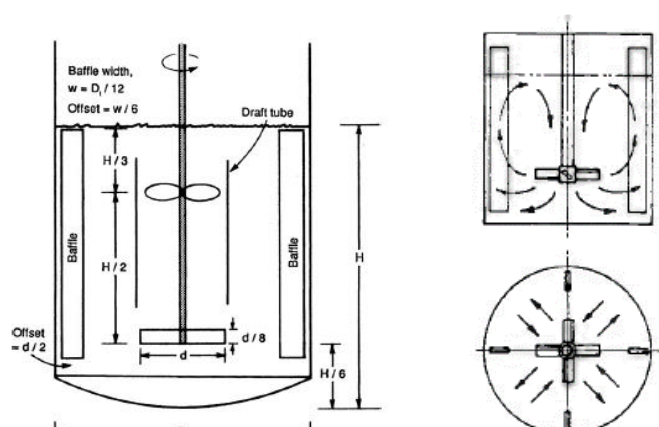


Figura 10.3 Tipo de agitador (à esquerda) e fluxo (à direita) utilizados <sup>[43]</sup>

Para o dimensionamento do agitador considerou-se as heurísticas representadas na figura anterior, tendo-se obtido:

Tabela 10.9 Dimensões do agitador e das chicanas do Tanque de Armazenamento de Enzimas

$D_{\text{agitador}}$ (m)	0,78
$H_{\text{agitador}}$ (m)	0,10
$\epsilon_{\text{fundo do tanque-agitador}}$ (m)	0,72
$L_{\text{chicana}}$ (m)	0,19
$\epsilon_{\text{chicana-liquido}}$ (m)	0,03
$\epsilon_{\text{chicana-fundo tanque}}$ (m)	0,39

#### 10.2.1.5- Tanque de retenção (R-101 A/B)

Para o dimensionamento do tanque de retenção teve-se em consideração o tempo de retenção de 3 horas e o caudal de entrada de óleo cru. Foi considerada uma geometria cilíndrica, que segue a heurística  $H=2D$ , de onde, pela equação 3, se retira, a partir do volume, o diâmetro e altura do tanque. Na tabela seguinte estão representadas as dimensões do tanque.

Tabela 10.10 Dimensões necessárias para o tanque de retenção de 3 horas

<b>R-101</b>	
$Q_{\text{total óleo cru}}$ (Kg/h)	11 000
Considerando a $\rho_{\text{óleo soja}} = 980 \text{ Kg/m}^3$	
$Q_{\text{total óleo cru}}$ ( $\text{m}^3/\text{h}$ )	11,22
Volume ( $\text{m}^3$ )	33,67
Diâmetro (m)	2,78
Altura (m)	5,56

Uma vez que na unidade fabril já se encontra instalado um tanque de retenção, do processo existente, com uma capacidade de 10 toneladas, o que considerando a densidade do óleo de soja, corresponde a um volume de  $10,20 \text{ m}^3$ , denominou-se este tanque de R-101 A.

Subtraindo o volume necessário para a retenção de 3 horas ao do tanque existente necessita-se de um tanque com  $25 \text{ m}^3$ , denominou-se este tanque de R-101B. As dimensões dos dois tanques estão representadas na tabela seguinte:

Tabela 10.11 Dimensões do tanque de retenção utilizando o já existente na unidade fabril

	<b>R-101 A</b>	<b>R-101 B</b>
Volume ( $\text{m}^3$ )	10,20	23,47
Diâmetro (m)	1,87	2,46
Altura (m)	3,73	4,93

#### 10.2.1.5- Misturador estático (SM-101)

O misturador estático tem como principal função misturar homogeneamente a enzima e a água. Estes equipamentos são formados por um tubo com pás fixas no seu interior de modo a que as correntes ao atravessarem o misturador saiam de forma homogênea.

O dimensionamento do misturador estático foi efetuado tendo em consideração um existente no mercado, sendo este do tipo *DN 100/4''* apresentando apenas 2 elementos, como ilustrado na figura seguinte <sup>[44]</sup>.

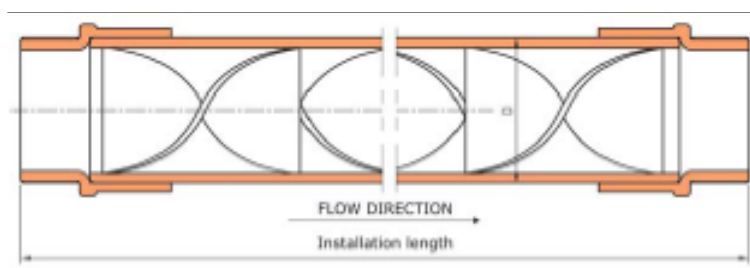


Figura 10.4 Imagem ilustrativa do misturador estático <sup>[44]</sup>

Na tabela está representada as dimensões do mesmo.



Tabela 10.12 Dimensões do misturador estático

<b>SM-101</b>	
Espessura (m)	0,0082
Diâmetro (m)	0,11
Comprimento (m)	0,415
Volume (m <sup>3</sup> )	0,0039
Número de elementos	2
Caudal de entrada (m <sup>3</sup> /h)	11,22
Tempo de residência (s)	1,26

### 10.3- Alterações propostas

Após a realização do dimensionamento dos equipamentos necessários a serem implementados na unidade fabril, procedeu-se à elaboração de diagramas de blocos, fluxos e tubagens e instrumentação.

#### 10.3.1- Diagrama de blocos

O diagrama de blocos representativo encontra-se em Anexo 11.

#### 10.3.2- Diagrama de fluxos

O diagrama de fluxos representativo encontra-se em Anexo 12.

#### 10.3.3- Diagrama de Tubagens e Instrumentação

Numa instalação fabril advém a necessidade de controlar as variáveis que alteram a qualidade do produto, implementando, para tal, sistemas de controlo baseadas na segurança do processo, especificação do produto e restrições de operação.

Quando este controlo é executado de forma adequada os resultados obtidos são bastante positivos, levando à minimização de acidentes e fazendo com que a unidade fabril tenha uma maior estabilidade operacional. Assim, com auxílio de instrumentação, esta apresentará uma resposta rápida e eficiente à alteração.

Para implementar o controlo é necessária a instalação de instrumentos capazes de medir direta e indiretamente as variáveis que conduzam a efeitos negativos sobre o processo ou a quem os rodeia (trabalhadores fabris bem como a área circundante à fábrica). Após a medição, o instrumento de controlo executa ações corretivas, atuando sobre variáveis manipuláveis, que trará consequências diretas sobre a variável controlada.

Seguidamente, estão descritos os instrumentos e controlos propostos para cada equipamento e em Anexo 13 encontra-se representado o Diagrama de Instrumentação e Tubagens representativo.

##### ○ TA-101 e C-101:

Existe a necessidade de refrigerar água glicolada para que o tanque de armazenamento das enzimas (TA-101) esteja nas condições de temperatura necessárias para que não se proporcionar a desnaturação das mesmas. Assim, no chiller (C-101) foi apenas considerado um Controlador e Indicador de Temperatura (TIC) por forma a controlar a entrada de água glicolada no sistema de refrigeração. Já no TA-101 foi considerado um TIC de maneira a garantir a temperatura necessária, regulando, para isso, a entrada de água glicolada na camisa do tanque. Foi também colocado um Indicador de Pressão (PI). Uma vez que o abastecimento deste tanque é feito mensalmente propôs-se Indicadores de Nível (LI) e Indicadores e Alarmes de Nível (LIA) com nível alto (H) e nível baixo (L), por forma a garantir a necessidade processual de enzima.

- TA-102:

Para o tanque de armazenamento de óleo de soja (TA-102), foram propostos indicadores e alarmes de nível de baixo e alto nível bem como indicadores de pressão e de temperatura.

- HE-101 e HE-102:

Posteriormente ao TA-102, o óleo de soja necessita ser aquecido até à temperatura processual, pelo que nestes dois permutadores de calor foram propostos TIC, regulando os caudais de utilidade necessárias ao aquecimento do óleo, nomeadamente óleo refinado e vapor.

- TA-103 e TA-104:

Após o aquecimento do óleo até à temperatura ideal, é ajustado o pH, com ácido cítrico, vindo do tanque de armazenamento TA-103, ou com soda cáustica, vinda do tanque de armazenamento TA-104. A estes tanques de armazenamento foram propostos Controladores e Alarmes de Nível, de nível baixo e nível alto, para garantir a necessidade processual requerida.

Este ajuste de pH é efetuado com auxílio de bombas doseadores que controlaram este parâmetro segundo o valor registado por uma sonda medidora de pH colocada na tubagem. Para que os reagentes sejam regulados propôs-se um Controlador e Indicador de pH (PHIC) ligado às bombas doseadoras e à sonda medidora.

- SM-101:

Posteriormente ao ajuste de pH, considerou-se um misturador estático, SM-101, por forma a homogeneizar as correntes de água desmineralizada e de enzima, sendo estas reguladas com um Controlador e Indicador de Caudal (FIC) ligadas a um *Interlock* (I) que regulará o caudal de entrada no SM-101, consoante o caudal de óleo de soja cru.

- R-101 A/B:

As correntes de água e enzima depois de homogeneizadas, entram para o tanque de retenção, R-101 A, onde se irá dar a reação de desgomagem, passando posteriormente para outro tanque de retenção, R-101 B, por forma a conferir o tempo de retenção necessário. Para estes dois tanques foram propostos controladores TIC, regulando a entrada de óleo refinado na camisa por forma a manter a temperatura do tanque na temperatura de reação. Foram também propostos Indicadores de pH (PHI) de modo a verificar o pH da solução reacional. Para garantir a retenção ideal foram propostos Indicadores e Alarmes de Nível, baixo e alto, regulados pelo caudal de óleo de soja que sai do misturador estático, SM-101. Após o tempo de retenção necessário, o óleo desgomado passa para a Etapa de Neutralização.



# 11 VIABILIDADE ECONÓMICA

A avaliação económica de um projeto é um ponto fundamental para a determinação da sua viabilidade. Para tal, neste projeto, considerou-se todos os fatores que determinam essa mesma viabilidade, nomeadamente, os custos dos equipamentos necessários à implementação do processo proposto, as receitas geradas pelos subprodutos obtidos, designadamente as massas de neutralização, bem como todos os custos inerentes à produção, quando comparados com o processo atual.

## 11.1- Pressupostos e consumos específicos

Consideraram-se alguns pressupostos visando a viabilidade do projeto, executando, para tal, um estudo a 5 anos, sendo estes descritos por:

- Produção anual de óleo de soja na refinaria;
- Coeficiente de ácido fosfórico utilizado na Desgomagem ácida no ano de 2015;
- Produção de massa de neutralização na Desgomagem ácida no ano de 2015;
- Coeficiente específico de energia elétrica no ano de 2015.

Para os consumos específicos, referentes ao processo de Desgomagem ácida, foram utilizados valores relativos à Sovena Oilseeds Portugal, S.A., assim como os preços de todos os materiais auxiliares, utilidades e equipamentos, sendo estes valores comerciais de fornecedores habituais.

Para o processo proposto foram calculados todos os consumos específicos de materiais auxiliares (enzima e ácido cítrico) tendo em consideração os ensaios laboratoriais realizados, os cálculos encontram-se em Anexo 14. Para o consumo específico de energia elétrica foi somado ao valor atual o consumo energético associado ao grupo de frio, nomeadamente ao consumo horário do *chiller*, uma vez que os restantes equipamentos apresentarão um consumo energético semelhante ao processo atual.

Na tabela seguinte encontra-se representada a variação do consumo específico entre o processo de desgomagem ácida (Atual) e o processo de desgomagem enzimática (Proposto).

Tabela 11.1 Variação do consumo específico entre os dois processos estudados

<b>Variação do Consumo Especifico entre processos (Atual - Proposto)</b>	
<b>Componentes</b>	<b>(€/ton)</b>
Eletricidade (KW)	-0,35
Ácido Fosfórico (ton)	1,34
Enzima <i>Purifine</i> (Kg)	-56,50
Ácido cítrico (ton)	-54,54
<b>TOTAL</b>	<b>-110,05</b>

## 11.2- Ganhos e perdas processuais

### 11.2.1- Óleo e Massas

Para quantificar o rendimento médio na refinaria utilizando desgomagem ácida bem como a quantidade de massas de neutralização produzidas nesta etapa de refinação, foi considerado um fator, desenvolvido por Wesson (2005), representando o valor mínimo de perdas teóricas na

desgomagem, quantificado pelos subprodutos produzidos, fator esse designado de Perdas de Wesson (WL).

$$WL (\%) = \left( FFA + \frac{33 \times P}{10\,000} + I + H \right) \times 1,05$$

Equação 11.1 Cálculo da Perda de Wesson <sup>[45]</sup>

Onde:

**FFA:** Ácidos gordos livres inicial (%);

**P:** Teor em fósforo inicial (ppm);

**I:** Impurezas (%);

**H:** Humidade (%).

Para o valor de FFA foi considerado o valor inicial médio de acidez da amostra de óleo cru utilizada nos ensaios assim como para o valor de P. Para os valores de humidade e impurezas presente no óleo de soja cru consideraram-se valores médios anuais da Sovena Oilseeds Portugal S.A.

Obtendo-se assim um valor médio para as Perdas de Wesson de 2,20%, os cálculos efetuados encontram-se representados em Anexo 14.

Uma vez que a perda de óleo é minimizada utilizando desgomagem enzimática, recorreu-se à literatura por forma a verificar o ganho adicional de óleo, descrito na figura seguinte:

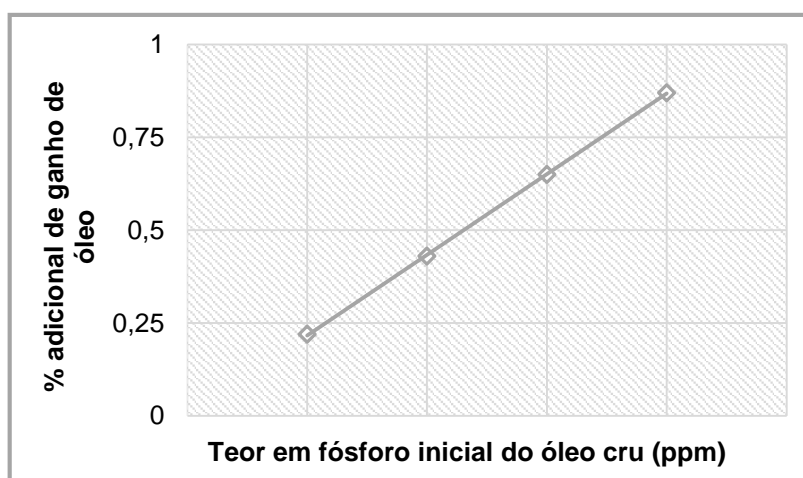


Figura 11.1 Percentagem de ganho adicional de óleo em processos de Desgomagem Enzimática <sup>[32]</sup>

Para o teor de fósforo inicial presente no óleo de soja verificou-se um ganho adicional de óleo de cerca de 0,39%, diminuindo consequentemente o coeficiente de produção de massas de neutralização em cerca de 0,00039%.

### 11.3- Investimento inicial indispensável à implementação de Desgomagem Enzimática

Como verificado no Capítulo 11, será necessário a implementação de alguns equipamentos no processo produtivo. Portanto, é essencial contabilizá-los, quantificando, assim, o investimento inicial.

Para além dos equipamentos é necessário adicionar ao investimento inicial a água glicolada devido ao seu reciclo total da serpentina para o *chiller*, implicando um custo inerente ao investimento inicial necessário.

Existe, também, a necessidade de garantir o controlo processual, sendo assim imprescindível a implementação de controladores e bombas bem como ter em consideração todos os custos inerentes à montagem elétrica e mecânicas.

Todos os valores apresentados na tabela seguinte são valores comerciais obtidos pela Sovena Oilseeds Portugal S.A. em consulta a fornecedores habituais.

Tabela 11.2 Investimento inicial

<b>Equipamento</b>	<b>Denominação do equipamento/ Função</b>	<b>Quantidade</b>	<b>Preço equipamento (€)</b>	<b>Montagem elétrica (€)</b>	<b>Montagem mecânica (€)</b>	<b>Total</b>
<b>Chiller</b>	C-101	1	15 000,00	20 000,00	17 500,00	52 500 €
<b>Tanque + serpentina</b>	TA-101	1	17 500,00	1 250,00	7 500,00	26 250 €
<b>Agitador</b>	TA-101	1		6 000,00		6 000 €
<b>Tanque de retenção</b>	R-101 B	1	17 500,00	1 250,00	7 500,00	26 250 €
<b>Misturador estático</b>	SM-101	1	7 500,00	1 500,00	7 500,00	16 500 €
<b>Bomba doseadora</b>	Ajuste de cítrico e soda	2	2 000,00	500,00	1 750,00	8 500 €
<b>Sonda de pH</b>	Controlo do ajuste de pH	1	5 000,00	1 250,00	0	6 250 €
<b>Tubagens e Isolamento</b>	Tanques	1		50 000,00		50 000 €
<b>Controlador de Nível</b>	Controlar níveis dos tanques	5	5 000,00	1 250,00	0	31 250 €
<b>Água glicolada (m³/ton)</b>	Arrefecer o TA-101 (total)	2		2 040,64		4 073 €
<b>Controladores de Temperatura</b>	Controlar temperatura nos tanques	3		500,00		1 500 €
<b>TOTAL</b>						<b>229 073 €</b>

#### 11.4- Análise de Rentabilidade

Para efetuar a comparação entre os dois processos estudados foram considerados todas as perdas e ganhos, explicitadas anteriormente. Considerou-se para todos os parâmetros uma taxa de atualização de 2%.

Não se considerou um dos parâmetros manipulados aquando da realização de ensaios, água desmineralizada, uma vez que a água utilizada no processo provém da condensação de vapor, utilizado como utilidade nos processos de refinação, não apresentando, assim, valor para os custos diretos processuais.

Considere-se, na tabela abaixo, os reagentes de desgomagem como ácido fosfórico, para a desgomagem ácida, e enzima *Purifine*®PLA2, para a desgomagem enzimática.

Seja o ano 0, o ano correspondente ao custo direto do investimento inicial, e sejam consideradas as receitas geradas somente pelos subprodutos de desgomagem, massas de neutralização.

Tabela 11.3 Análise de Rentabilidade

Ano	1	2	3	4	5
<b>Óleo de soja</b>					
<b>Ganho anual (€)</b>	232 264	236 910	241 648	246 481	251 410
<b>Ganho/ton óleo (€)</b>	2,77	2,82	2,88	2,93	2,99
<b>Eletricidade</b>					
<b>Perda anual (€)</b>	- 29 400	- 29 988	- 30 588	- 31 200	- 31 824
<b>Perda/ton óleo (€)</b>	- 0,35	-0,36	-0,36	-0,37	-0,38
<b>Reagentes de desgomagem</b>					
<b>Perda anual (€)</b>	- 4 633 642	- 4 726 314	- 4 820 841	- 4 917 258	- 5 015 603
<b>Perda/ton óleo (€)</b>	-55,16	-56,27	-57,39	-58,54	-59,71
<b>Ácido Cítrico</b>					
<b>Perda anual (€)</b>	-4 581 326	- 4 672 953	- 4 766 412	- 4 861 740	- 4 958 975
<b>Perda/ton óleo (€)</b>	-54,540	-55,630	- 56,743	- 57,878	-59,035
<b>Massas de neutralização</b>					
<b>Perda anual (€)</b>	-23	-23	-24	-24	-25
<b>Perda/ton óleo (€)</b>	-2,73E-04	-2,79E-04	-2,84E-04	-2,90E-04	-2,96E-04
<b>RECEITAS GERADAS</b>					
<b>Receitas anual (€)</b>	<b>-23</b>	<b>-23</b>	<b>-24</b>	<b>-24</b>	<b>-25</b>
<b>Receita/ton óleo (€)</b>	-2,73E-04	-2,79E-04	-2,84E-04	-2,90E-04	-2,96E-04
<b>RESULTADOS OBTIDOS</b>					
<b>Perda Total anual (€)</b>	<b>-9 012 127</b>	<b>-9 192 369</b>	<b>- 9 376 217</b>	<b>-9 563 741</b>	<b>-9 755 016</b>
<b>Perda total/ton óleo (€)</b>	-107,29	-109,43	-111,62	-113,85	-116,13

Verificou-se que o processo enzimático não é viável uma vez que se obtém um prejuízo anual de cerca de 9 Milhões no primeiro ano de produção, devido ao elevado consumo e preço da enzima mas também pelo consumo de ácido cítrico para ajuste de pH.

## 11.5- Análise de Sensibilidade

A análise de sensibilidade tem como finalidade determinar quais os fatores de riscos que podem comprometer a rentabilidade de um projeto. Uma vez que o projeto estudado não apresenta ser viável, no espaço de tempo considerado, foram analisados alguns fatores para compreender quais destes apresentam uma maior influência sobre os valores obtidos na análise de rentabilidade, sendo estes:

Tabela 11.4 Parâmetros de sensibilidade e respectivas variações

Parâmetro de sensibilidade	Redução (%)		Incremento (%)	
<b>Custo do Investimento Inicial</b>	10	25	10	25
<b>Custo das utilidades</b>	10	20	10	20
<b>Taxa de atualização</b>	10	25	10	25
<b>Produção</b>	-	-	10	15
<b>Custo das Massas de Neutralização</b>	10	15	10	15
<b>Custo do óleo de soja cru</b>	10	20	10	20
<b>Custo da enzima</b>	10	20	10	20
<b>Ganho adicional de óleo</b>	10	15	10	15
<b>Consumo de enzima (mL/ g óleo cru)</b>	0,0010		0,0015	
<b>Massa específica da enzima (Kg/m<sup>3</sup>)</b>	1050		1200	

Seja considerado, para todos os valores apresentados posteriormente, os seguintes valores de rentabilidade obtidos:

Tabela 11.5 Valores de Rentabilidade obtidos

<b>Investimento Inicial (€)</b>	<b>229 072,92</b>					
<b>Ano de investimento</b>	0	1	2	3	4	5
<b>Benefício (€)</b>	- 229 072	-9 012 126	-9 192 369	-9 376 216	-9 563 740	-9 755 015

#### 11.5.1- Custo do Investimento Inicial

A única alteração que irá comprometer a influência do investimento inicial será notada no Ano 0, uma vez que este investimento é apenas realizado neste ano, obtendo-se os seguintes resultados:

Tabela 11.6 Influência do custo do investimento inicial sobre os valores obtidos na rentabilidade

Valor de Rentabilidade	Incremento de 10%	Incremento de 25%	Redução de 10%	Redução de 25%
229 072,92 €	251 980,21 €	286 341,15 €	206 165,63 €	171 804,69 €
<b>Influência (€)</b>	22 907,29	57 268,23	-22 907,29	-57 268,23

A aplicação de uma taxa de 10% revela que o custo do investimento inicial do projeto é influenciado em cerca de 23 Mil Euros, onde se obtém, em contrapartida, aplicando uma sobretaxa de 25% sobre este valor, uma influência, sobre o valor obtido, de cerca de 57 Mil Euros.

#### 11.5.2- Custo das Utilidades

Para verificar a influência do custo das utilidades foi manipulado o custo da eletricidade, sendo esta a única variável, uma vez que todas as restantes são idênticas ao processo existente.



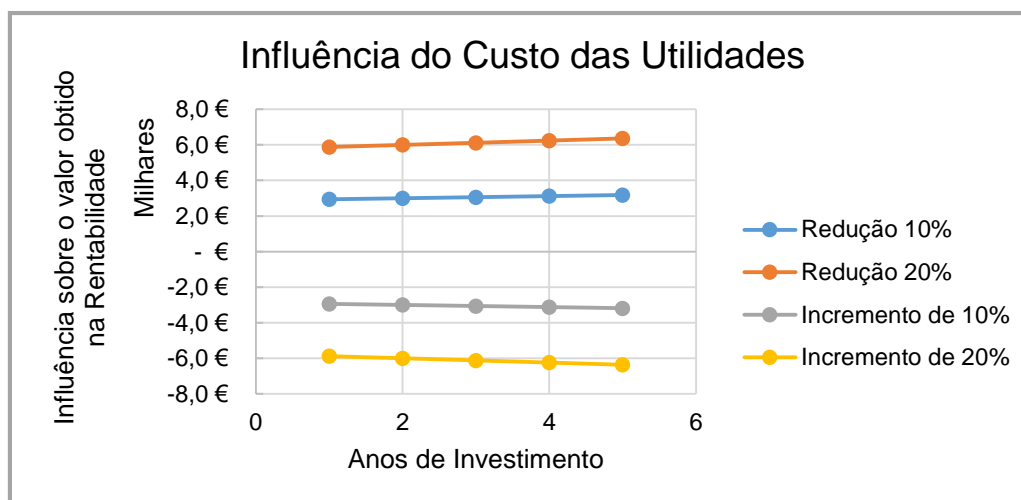


Figura 11.2 Influência do Custo de Utilidades sobre o valor da Rentabilidade do projeto

Verifica-se que um incremento de 10% sobre o valor obtido na rentabilidade acresce em cerca de 3 Mil Euros o custo processual, simetricamente o mesmo sucede quando se impõe uma redução 10% ao custo da utilidade. Todavia, a implementação de um incremento de 20% influencia em cerca de 6 Mil Euros o custo operacional da etapa de desgomagem, existindo, um influencia simétrica quando aplicada uma redução de 20%. Em Anexo 15 encontram-se representados os valores gerados pela influência.

#### 11.5.3- Taxa de atualização

Este parâmetro de sensibilidade tem como finalidade atualizar os *cash flows* gerados pelo investimento, aumentando consecutivamente ao longo do período de investimento. Assim, manipulou-se este fator por forma a verificar a sua influência na rentabilidade do projeto, segundo as taxas apresentadas na seguinte tabela.

Tabela 11.7 Variação da taxa de atualização

	Valor da Rentabilidade	Incremento de 10%	Incremento de 25%	Redução de 10%	Redução de 25%
<b>Taxa de atualização</b>	2,00%	2,20%	2,50%	1,50%	1,80%

Sendo a sua influência representada na figura seguinte:

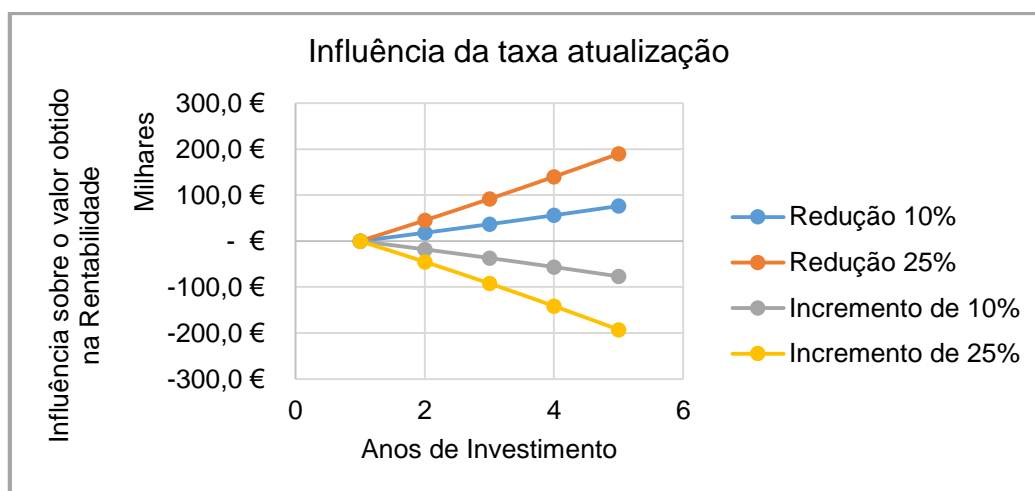


Figura 11.3 Influência da taxa de atualização sobre o valor obtido na Rentabilidade

Confirma-se que existe um aumento consecutivo ao longo do período de investimento, sendo este mais significativo quando se aplica um fator de 25%, influenciando o valor obtido na análise de rentabilidade, no fim do 5ºano de investimento, em cerca de 200 Mil Euros. Em contrapartida, aplicando um fator de 10% ao longo do período de investimento à taxa de atualização, este vai influenciar, no último ano de investimento, cerca de 80 Mil Euros o valor obtido na rentabilidade do projeto em estudo. Em Anexo 15 encontram-se representados os valores gerados pela influência.

#### 11.5.4- Produção

Para constatar a influência da produção anual de óleo refinado como parâmetro de sensibilidade utilizaram-se incrementos a este parâmetro de 10% e 15%. É de salientar que apenas foram considerados incrementos relativamente ao valor referente ao ano de 2015, uma vez que uma unidade fabril como a Sovena Oilseeds Portugal S.A. apresenta contratos anuais vigentes à sua produção existindo, assim, uma necessidade contratual a cumprir, não podendo ser este valor inferior ao relatado no ano de 2015. Assim, verificou-se a seguinte influência:

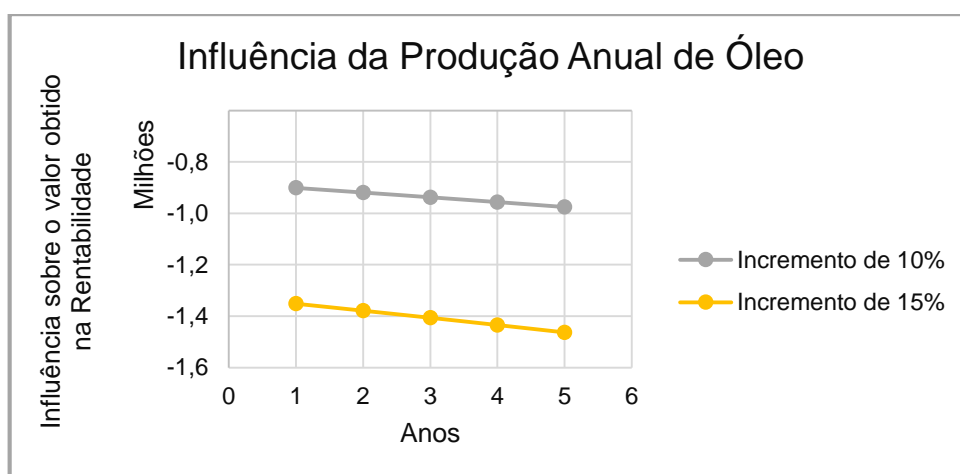


Figura 11.4 Influência da produção anual de óleo refinado sobre o valor obtido na Rentabilidade

Evidenciou-se que a produção é um parâmetro que promove um impacto significativo à rentabilidade do projeto, uma vez que, segundo uma perspectiva otimista, um incremento de 15% favorece em cerca de 1,4 Milhões de Euros o processo produtivo, em contrapartida um incremento de 10% beneficia em cerca de 1 Milhão de Euros. Em Anexo 15 encontram-se representados os valores gerados pela influência.

#### 11.5.5- Custo das Massas de Neutralização

Relativamente ao custo das Massas de Neutralização, calculou-se a variação do custo com os incrementos e reduções referidos na tabela 11.4, sendo a influência relativa ao valor da rentabilidade dada por:

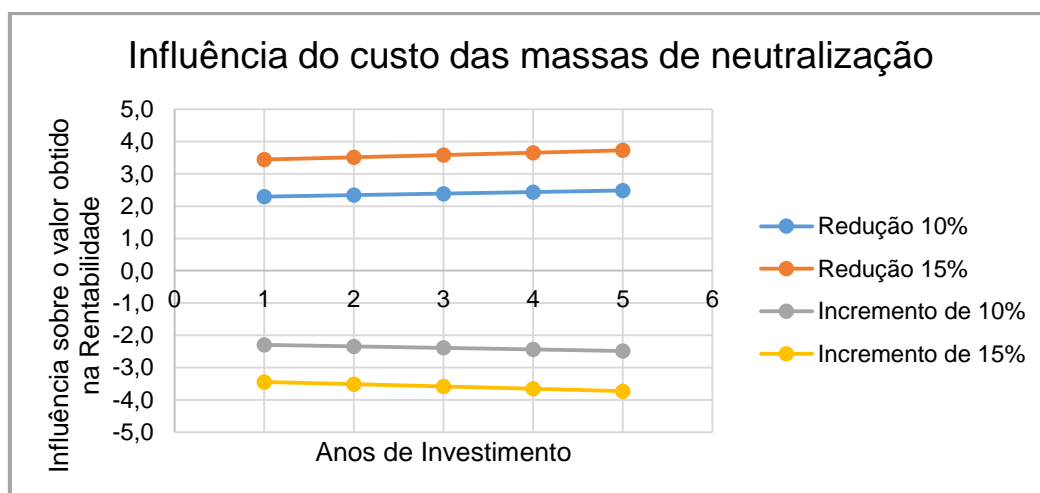


Figura 11.5 Influência do Custo das Massas de Neutralização sobre o valor obtido na Rentabilidade

Constatou-se que este parâmetro de sensibilidade apresenta uma influência muito pouco significativa, quando comparado com os restantes, variando, com uma redução de 15% em cerca de 3,5€, uma vez que no processo de desgomagem enzimática se produz menos massas, gerando, assim, menos receita. Em Anexo 15 encontram-se representados os valores gerados pela influência.

#### 11.5.6- Custo do óleo de soja cru

Tal como para o custo das massas de neutralização, calculou-se a variação do custo do óleo de soja tendo em consideração os incrementos e reduções representados na tabela 11.4, sendo a influência do custo do óleo de soja representado na figura seguinte:

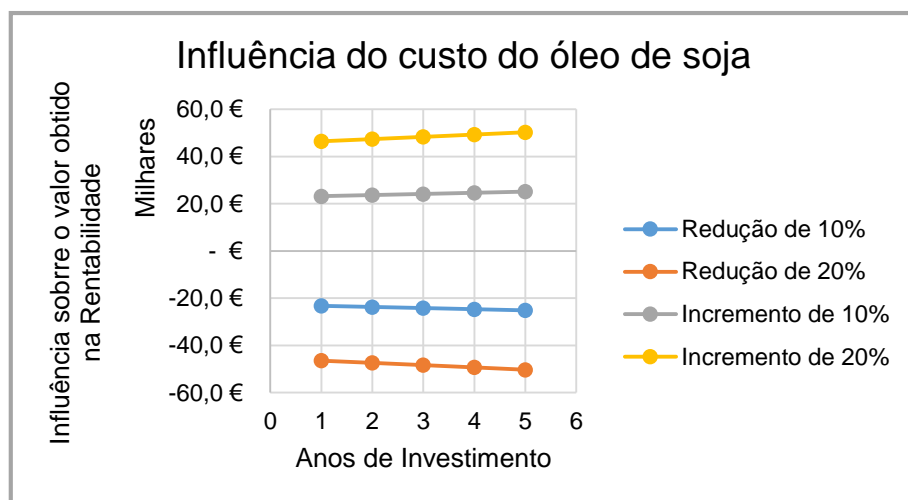


Figura 11.6 Influência do Custo do óleo de soja sobre o valor obtido na Rentabilidade

Segundo uma visão pessimista, este parâmetro de sensibilidade influencia em cerca de 47 Mil Euros quando acrescida de uma taxa de 20% sobre o valor obtido pela rentabilidade. Num ponto de vista otimista este parâmetro afeta em cerca de 23 Mil Euros o processo de desgomagem. Em Anexo 15 encontram-se representados os valores gerados pela influência.

#### 11.5.7- Custo da enzima

Este fator é um dos que pode afetar significativamente o processo produtivo utilizando desgomagem enzimática, uma vez que esta matéria-prima apresenta um elevado custo comercial. Na figura seguinte, encontra-se ilustrada a influência deste parâmetro relativamente ao valor obtido na rentabilidade:

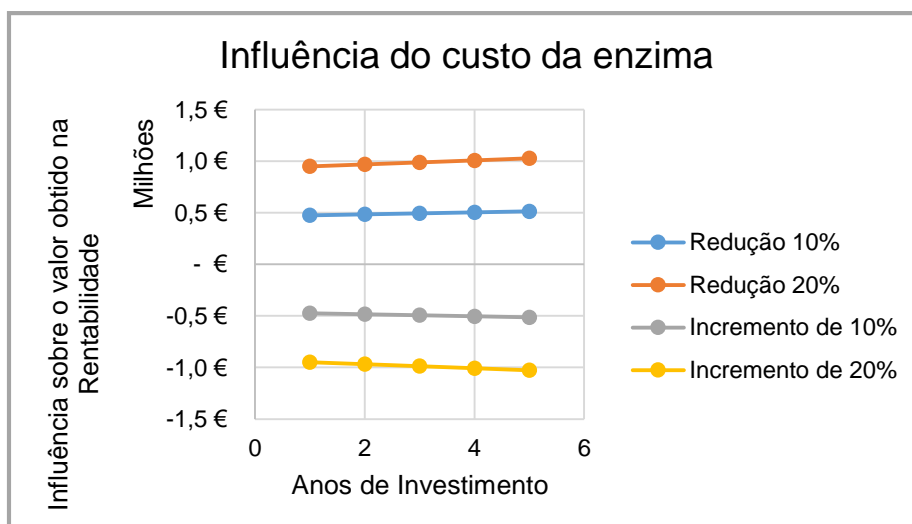


Figura 11.7 Influência do Custo da Enzima sobre o valor obtido na Rentabilidade

Constatou-se que este parâmetro afeta, de um modo pessimista, em cerca de 1 Milhão de Euros o custo produtivo da etapa de desgomagem, quando aplicado um incremento de 20%. Em contrapartida, aplicando uma redução de 10% ao custo da enzima, visão otimista, este parâmetro influencia o custo de produção em cerca de 500 Mil de Euros.

### 11.5.8- Ganho adicional de óleo

Para este parâmetro foram determinados os ganhos adicionais de óleo e consequentemente os coeficientes de produção de massas ponderando as taxas de incremento e redução representadas na tabela 11.4.

Tabela 11.8 Ganhos adicionais de óleo e coeficientes de produção de massas

	Valor da Rentabilidade	Redução de 10%	Redução de 15%	Incremento de 10%	Incremento de 15%
<b>Ganho adicional de óleo (%)</b>	0,3905	0,3514	0,3319	0,4295	0,4491
<b>Coeficiente de produção de Massas (%)</b>	0,0996	0,0996	0,0997	0,0996	0,0996

Sendo a influência do ganho adicional de óleo representada na figura seguinte:

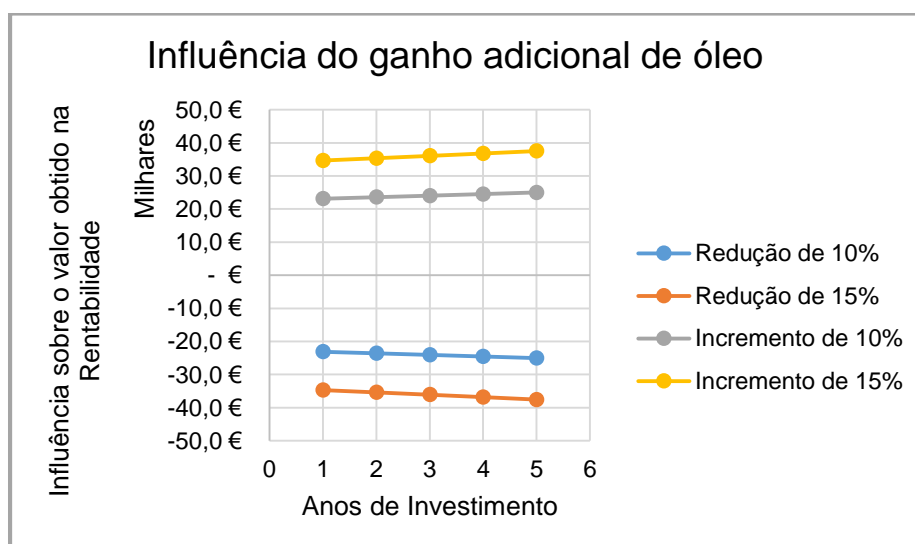


Figura 11.8 Influência do Ganho adicional de óleo sobre o valor obtido na Rentabilidade

Averiguou-se que uma variação de 15% no ganho adicional do óleo, ou seja no rendimento da desgomagem, afeta em cerca de 34 Mil Euros o processo produtivo, enquanto que com uma variação de 10% o custo processual é afetado em cerca de 23 Mil Euros.

### 11.5.9- Consumo de enzima

Este parâmetro foi analisado como fator de sensibilidade devido à sua elevada importância na etapa de desgomagem enzimática. Consideraram-se duas quantidades de enzima utilizadas aquando dos ensaios laboratoriais (0,0010 e 0,0015 mL enzima/ g óleo). Sendo a sua influência representada na seguinte:

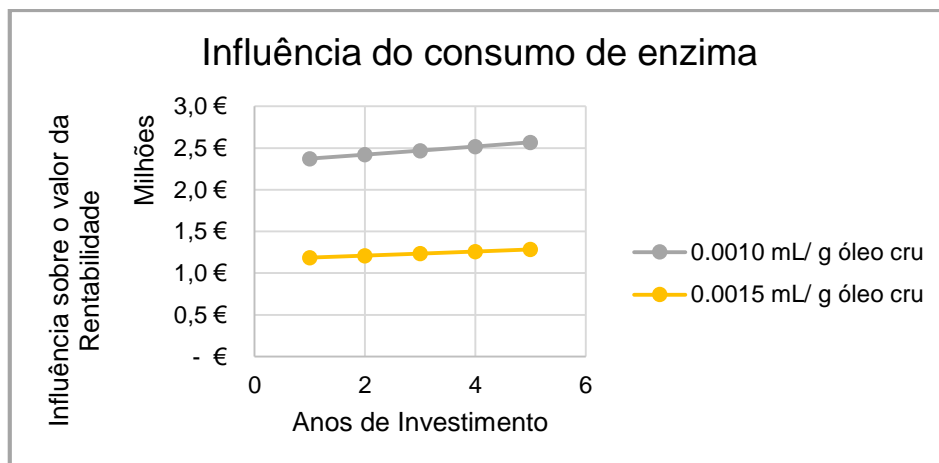


Figura 11.9 Influência do Consumo de Enzima sobre o valor obtido na Rentabilidade

Constatou-se, como seria expectável, que o consumo de 0,0010 mL/ g óleo afeta mais significativamente a rentabilidade do projeto, em cerca de 2,5 Milhões de Euros, quando comparado com o consumo de 0,0015 mL/ g óleo que afeta a rentabilidade em cerca de 1,2 Milhões de Euros.

#### 11.5.10- Densidade da enzima

Não foi possível, durante a realização do projeto, determinar a densidade exata da solução de enzima, pelo que se utilizou a densidade média referenciada na literatura. Para a análise de sensibilidade considerou-se os limites superiores e inferiores, mencionados na bibliografia.

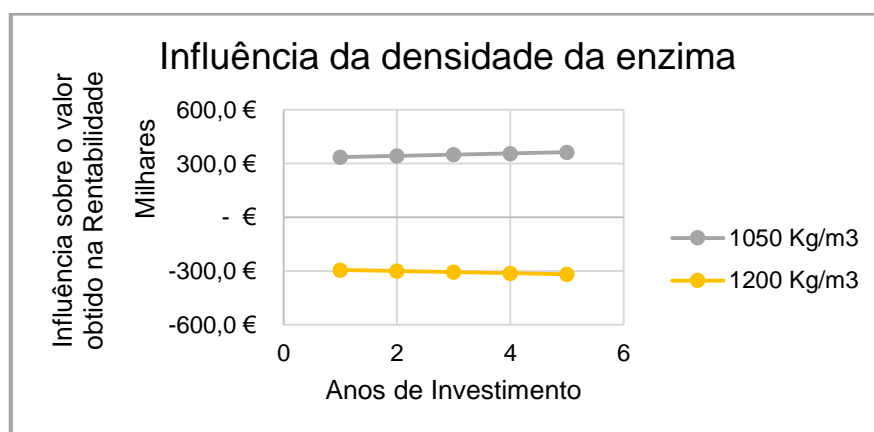


Figura 11.10 Influência da Densidade da Enzima sobre o valor obtido na Rentabilidade

Constatou-se que uma densidade de 1200 afeta negativamente a rentabilidade do projeto em cerca de 300 Mil Euros enquanto que uma densidade de 1050 afeta positivamente a mesma, em cerca de 330 Mil Euros.

### 11.5.11- Conclusões

Considerou-se, após a análise de sensibilidade, que os parâmetros que afetam significativamente a rentabilidade do projeto são a produção, o ganho adicional de óleo e o consumo específico e custo de enzima.

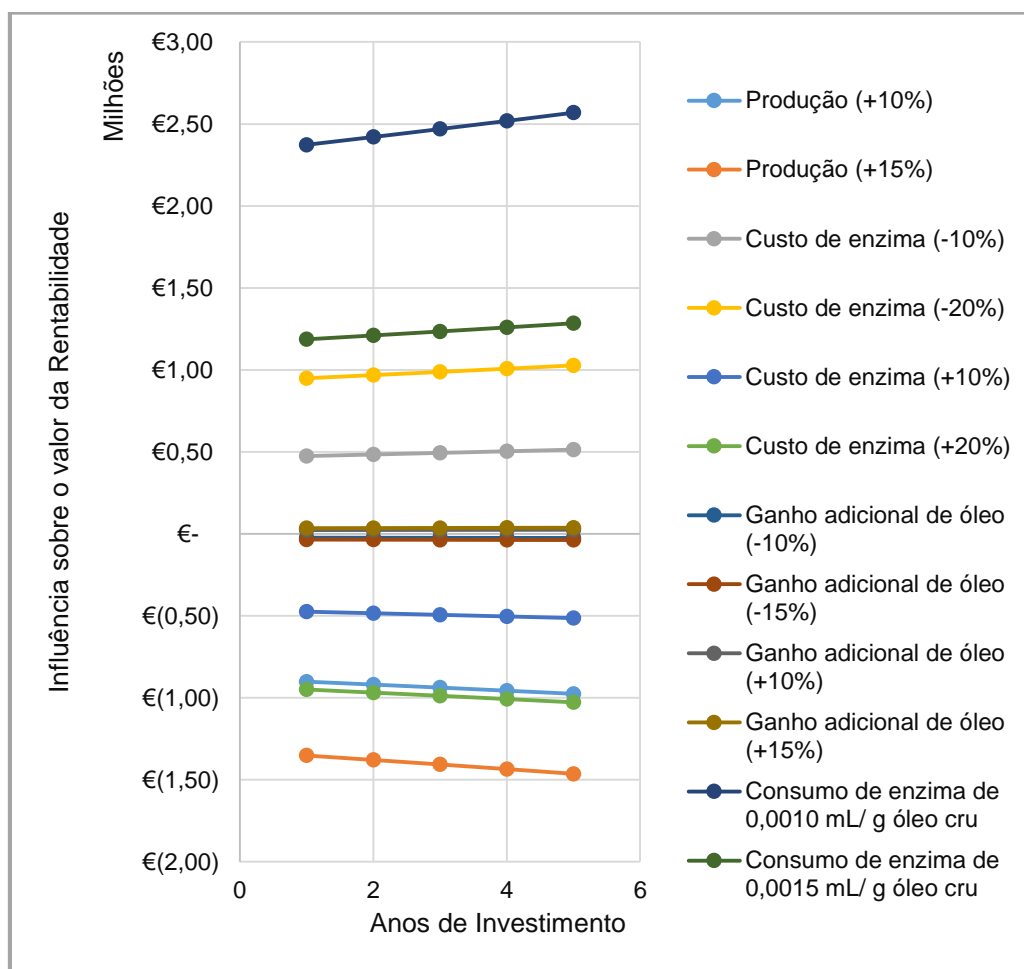


Figura 11.11 Sensibilidade dos parâmetros que influenciam significativamente a Rentabilidade do projeto

Através da figura é possível concluir que os parâmetros que apresentam maior um impacto na rentabilidade é a produção e o consumo de enzima.

Detendo-se um menor consumo de enzima nesta etapa de refinação, este parâmetro irá conceber mais receita, cerca de 2,3 Milhões de Euros, quando utilizada uma quantidade de 0,0010 mL/ g óleo, contudo o aumento da produção apresenta um consequente consumo de utilidades o que encarece o processo produtivo em cerca de 1,4 Milhões de Euros.

## 12 SUGESTÕES FUTURAS

---

O estudo da implementação de uma unidade fabril de Desgomagem Enzimática nas instalações da Sovena Oilseeds Portugal, S.A. foi realizado com óleo de soja cru extraído de sementes provenientes do Brasil. Assim, sugere-se, para projetos futuros, o estudo desta implementação com sementes de outras origens bem como outro tipo de oleaginosas, particularmente as utilidades na empresa (colza).

De forma a garantir que esta implementação possa ser viável em termos industriais é aconselhado o seu estudo em instalações piloto.

Aquando do estudo da viabilidade económica deste projeto, constatou-se um consumo específico de ácido cítrico elevado para ajuste do valor de pH da mistura reacional, sendo, então, sugerida a utilização de ácido fosfórico nesta etapa de refinação. Este ácido, para além de ser economicamente mais rentável, apresenta a capacidade de hidratar os fosfolípidos não hidratáveis, iniciando a desgomagem do óleo aquando do ajuste de pH da mistura reacional, podendo, consequentemente, implicar um menor consumo de enzima. Para além destes dois fatores, o ácido fosfórico é um ácido mais forte que o ácido cítrico, o que envolverá um menor consumo deste reagente para ajuste de pH. Todos estes fatores poderão alterar significativamente a rentabilidade do projeto, tornando-a viável para a sua implementação nas instalações fabris da Sovena Oilseeds Portugal S.A.





## 13 CONCLUSÕES

Constatou-se que para a enzima *Purifine*®PLA2 elevadas reduções em teor de fósforo eram obtidas quando a etapa de desgomagem era executada durante 3 horas a uma temperatura reacional de 45°C, sendo incumbido à mistura reacional um pH de 4, com auxílio de ácido cítrico, e com a adição de 5% de água desmineralizada. Foi também determinada uma elevada redução quando a reação sucedeu durante apenas 2 horas. Para uma maior clarificação de resultados apresenta-se a tabela seguinte:

Tabela 13.1 Reduções obtidas com a utilização de *Purifine*®PLA2

Redução em teor de fósforo (ppm)	Quantidade de enzima utilizada (mL/ g óleo)
<b>Com 3 horas de reação</b>	
170	0,0015
175	0,0020
<b>Com 2 horas de reação</b>	
163	0,0020

Todavia, com a enzima *Purifine*®SB4 obtiveram-se elevadas reduções em teor de fósforo quando os ensaios foram realizados durante 1 hora e 30 minutos de reação a uma temperatura de 60°C, onde a mistura reacional apresentava um pH de 7 com a adição de 5% de água desmineralizada. Foi também conseguida uma elevada redução quando a reação se prolongou por 2 horas. Seguidamente, encontram-se clarificados os resultados obtidos:

Tabela 13.2 Reduções obtidas com a utilização de *Purifine*®SB4

Redução em teor de fósforo (ppm)	Quantidade de enzima utilizada (mL/ g óleo)
<b>Com 1 hora e 30 minutos de reação</b>	
152	0,0010
157	0,0015
<b>Com 2 horas de reação</b>	
160	0,0020

Relativamente ao trabalho laboratorial realizado, concluiu-se que existe uma maior fiabilidade processual quando se utiliza a enzima *Purifine*®PLA2 uma vez que esta enzima apresenta reduções em teor de fósforo superiores quando comparada com a enzima *Purifine*®SB4, o que garante uma execução processual mais generalizada, isto é, é capaz de abranger uma gama de óleos crus com teores em fósforo superiores.

Por forma à implementação deste processo enzimático estudou-se as suas diferenças processuais relativamente ao processo existente, verificando-se, assim, que seria necessário a aquisição de equipamentos, nomeadamente de um tanque de armazenamento de enzimas, com necessidades de refrigeração com água glicolada, de um tanque de retenção para garantir o tempo de residência necessário à etapa de desgomagem bem como bombas doseadores de ácido cítrico e de soda cáustica para garantir o pH necessário à máxima atividade da enzima. De forma a obter-se uma solução homogénea entre a água e a enzima sugeriu-se a aquisição de um misturador estático antes da introdução destes dois componentes no tanque de retenção. Foram desenvolvidos diagramas de blocos, fluxos e de tubagens e instrumentação do processo proposto.

Desenvolveu-se esse estudo para este projeto tendo em consideração todas as diferenças processuais observadas, considerando alguns pressupostos como a produção anual de óleo processado, bem como os coeficientes de consumo de todos os reagentes e utilidades necessárias, clarificando, também, todos os ganhos e perdas existentes. Constatou-se que o projeto apresenta prejuízos na ordem dos 9 Milhões de Euros anuais, pelo que se concluiu que o processo não demonstra ser viável para a sua implementação na Sovena Oilseeds Portugal, S.A.

Por forma a clarificar os parâmetros mais influentes neste projeto, elaborou-se uma análise de sensibilidade, onde se constatou que a produção, o consumo específico de enzima e o ganho adicional em óleo alteram significativamente a viabilidade desta implementação.

Para projetos futuros, é sugerida a utilização de ácido fosfórico, em vez de ácido cítrico, para ajustar o valor de pH da mistura reacional, uma vez que este é um ácido mais forte e com um custo comercial inferior. Outro fator determinante desta sugestão advém da capacidade de hidratar os fosfolípidos não hidratáveis, podendo minimizar a quantidade de enzima empregada na etapa de desgomagem e consequentemente tornar o projeto viável para as instalações fabris da Sovena Oilseeds Portugal S.A.

## 14 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- [1]: Sovena Group. (2016, Março). *História da Empresa* [Consult.]. Disponível em: [www.sovenagroup.com/pt](http://www.sovenagroup.com/pt)
- [2]: US Agriculture Department. (2015, Setembro). *Consumo mundial de óleos vegetais* [Consult.]. Disponível em: <http://www.statista.com/statistics/263937/vegetable-oils-global-consumption/>
- [3]: N. Barton, "The right enzymes can boost a better biodiesel yield", *Biodiesel Magazine- The World of Biodiesel at Your Fingertips*, pp.1-4, 2007.
- [4]: M. Prabhaharam & S.K. Rakshit, "Optimize the condition for enzymatic degumming of crude soybean oil", *Tropical Agricultural Research & Extension*. Agricultural Engineering, Faculty of Agriculture, University of Jaffna, vol.12 (2), pp.1-2, 2009.
- [5]: H.F. Ramalho & P.A.Z. Suarez, "The Chemistry of Oils and Fats and their Extraction and Refining Processes", *Revista Virtual Química*, vol. 5, pp. 2-15, 2013, ISSN: 1984-6835.
- [6]: N.C. Baião & L.J.C. Lara, "Oil and Fat in Broiler Nutrition", *Revista Brasileira de Ciência Avícola*, vol. 7, ed. 3, pp.129-141, 2005, ISSN: 1516-635X.
- [7]: H. Fonseca & L.E. Gutierrez, "Composição em ácidos graxos de óleos vegetais e gorduras animais", *Departamento de Tecnologia Rural da ESALQ*. pp. 487, 1974.
- [8]: Diversa Corporation, "Phospholipase C Enzyme Preparation from *Pichia pastoris*", 2006.
- [9]: Alfa Laval. (2016, Setembro). *Etapas de Desgomagem* [Consult.]. Disponível em: <http://slideplayer.com.br/slide/374823/>
- [10]: Dayton et al. "Enzymatic Degumming utilizing a mixture of PLA and PLC phospholipases" *US 8 956 853 B2*, 2015.
- [11]: N.R. Barton et al. "Phospholipases, nucleic acids encoding them and methods for making and using them", *US 0 210 467 A1*, 2012.
- [12]: R. Dorsa, "Tecnologia de processamento de óleos e gorduras vegetais e derivados", *GEA Westfalia Separator do Brasil Ltda*, ed.3, 2000.
- [13]: A.A.S. Shaymaa, "Process evaluation for wheat germ, oil degumming", *Baghdad University. Iraq*, 2013.
- [14]: I.E.W. Munch, "Enzymatic Degumming Processes for Oils from Soya, Rape and Sun". *Lip-Pro Consulting*, 2004.
- [15]: A. Logan, "Review of degumming and Refining Technologies". *Alfa Laval Copenhagen A/S*
- [16]: T. Estiasih et al, "Modification of soy crude lecithin by partial enzymatic hydrolysis using fosfolipase A1", *International Journal Food Research*, vol. 20, ed.2, pp. 843-849, 2013.
- [17]: C.L.G. Dayton, "Generation of Triacylglycerols", *US 8 541 211 B2*, 2013.
- [18]: Z. Olempska-Beer, "Phospholipase C expressed in *Pichia Pastoris*", *Chemical and Technical Assessment*, p.1-7, 2008
- [19]: V.C. Kalia & S.L. Rashmi, "Using enzymes for oil recovery from edible seeds", *Journal of Scientific & Industrial Research*. Department of chemistry, Indian Institute of Technology, Hauz Khs, New Delhi, vol.60, pp.298-310, 2001

- [20]: J.M. Figueiredo et al., "Guia técnico- Sector dos óleos vegetais derivados e equiparados", *Instituto Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial. PNAPRI- Plano nacional de Prevenção dos Resíduos industriais*, pp.13-19, 2001.
- [21]: A.G. Bragante. (2015, Setembro). Processo de Extração de óleos vegetais. [Consult.]. pp.1-11. Disponível em: <http://abgtecalim.yolasite.com/>
- [22]: C.R. Vieira & L.C. Cabral, "Proximate composition and amino acid, fatty acid and mineral contents of six soybean cultivars for human consumption", *Pesq. Agropec. Bras.*, vol.34, p.1277-1283, 1999.
- [23]: L. Amaral & S.J. Jaigobind & A.G.A. Jaigobing, "Dossier Técnico- Óleo de soja". *Instituto de Tecnologia do Paraná*, 2006.
- [24]: G. M. S. Camara, "Introdução ao agronegócio girassol", *USP/ ESALQ-Departamento de Produção Vegetal- LPV 0506: Planta Oleaginosas*, pp.9- 17, 2014.
- [25]: (2015, Setembro). Óleos. *Food Ingredients Brasil*, nº 31, 2014. Disponível em: [www.revista-fi.com](http://www.revista-fi.com)
- [26]: W. L. T. Silva, "Otimização e avaliação do impacto ambiental de uma unidade de extração e purificação de óleo de mamona", *Programa de pós-graduação em Tecnologia Ambiental. Santa Cruz do Sul*, pp.17-27, 2013.
- [27]: Alfa Laval, "Multiple choice for fats and oils refining: Alfa Laval degumming and neutralization solutions", 2010.
- [28]: GEA Mechanical Equipment, "Processing Lines from GEA Westfalia Separator for the Edible Oil Industry- Claiming the top engineering for a better world GEA Mechanical Equipment".
- [29]: T.H. Applewhite, "Proceedings-World Conference on Oleochemicals- Into the 21st century", pp.161-165, 1991. ISBN: 0 935 315-34-9.
- [30]: Bunge, "SCI Enzymatic Processing and Modifications- Current and Future Trends. Enzyme Degumming for Physical Refining", *Het Pand, University of Ghent, Belgium*, 2011.
- [31]: DSM Food Specilities, "Purifine®PLC- Significantly increase oil yields and improve operational efficiency", 2012. ISSN: 27235314
- [32]: Verenium, "Convert Gum to Oil significantly increase oil yields no increase in free fatty acids", *Purifine Enzyme*, 2008.
- [33]: D. Yu et al., "Stability of Soybean Oil Degumming Using Immobilized Phospholipase A2", *Journal of Oleo Science*, vol.63, ed.1, 2014. ISSN: 1347-3352.
- [34]: C.D Thomopoulos. & C. Tzia, "The effect of degumming by the hydration on the purification of high acidity solvent extracted olive oil". *Department of Chemical Engineering. Laboratory of Food Technology. Athens, Greece*, vol. 44, ed. 4-5, pp.259- 262, 1993.
- [35]: S. Cesarini, "Combining fosfolipases and a liquid lípase for one-step biodiesel production using crude oil", *Biotechnology for Biofuels*, vol.7, ed. 29, 2014.
- [36]: AB Enzymes GmbH, "Gras Notification for phospholipase A2 from a genetically modified strain of *Trichoderma Reesei*", *Office of Food Additive Safety. Center for Food Safety and Applied Nutrition, Food and Drug Administration*, pp.35- 42, 2014.
- [37]: E. Eshraty et al., "Enhanced Degumming of Soybean Oil and its influence on Degummed Oil and Lecithin", *Iranian Journal of Chemical Engineering*, vol.5, ed.1, pp. 65-73, 2008.

- [38]: T. Singhania et al. "Efficient Degumming of Rice Bran Oil by Immobilized PLA1 from *Thermomyces lanuginosus*", *Food Technol. Biotechnol*, vol.53, ed.1, 2015. ISSN: 1330-9862.91-95 pp
- [39]: E. Deffense, "From organic chemistry to fat and oil chemistry", *OCL Janvier-Février*, vol.16, ed.1, pp.14-24, 2009.
- [40]: Advantage Engineering, INC. (2015, Dezembro). Advantage Making Water Work. [Consult.]. Disponível em: [www.AdvantageEngineering.com](http://www.AdvantageEngineering.com)
- [41]: Industrial Water Chiller. (2015, Dezembro). How to Correctly Size a Chiller- Simple instructions to assure proper cooling for your Industrial application. [Consult.]. Disponível em: <http://industrialwaterchiller.com/what-is-a-chiller/>
- [42]: Coulson & Richardson's, *Chemical Engineering Design*, ed.4, vol.6. Elsevier Butterworth-Heinemann, Oxford, 2005. pp. 638. ISBN 0 7506 6538 6.
- [43]: D. Moss & M. Basic, *Pressure Vessel Design Manual*, ed.4, Elsevier Butterworth-Heinemann, Oxford, 2013. pp. 7000-1. ISBN: 978-0-12-38.326-334
- [44]: Euromixers- Primix. (2015, Dezembro). Static Mixer- Stock Range-Brochure E-0500. [Consult.]. pp. 5. Disponível em: <http://www.euromixers.co.uk/pdf/Standard%20static%20mixers%20-%20Brochure.pdf>
- [45]: Y.H. Hui, *Bailey's Industrial Oil & Fat Products, Edible Oil and Fat Products: Oils and Oilseeds*, ed.6. vol.2, 2005. ISBN-13: 978-0471594260. ISBN-10: 0471594261.



# 15 ANEXO 1

## Capítulo 2 – Introdução

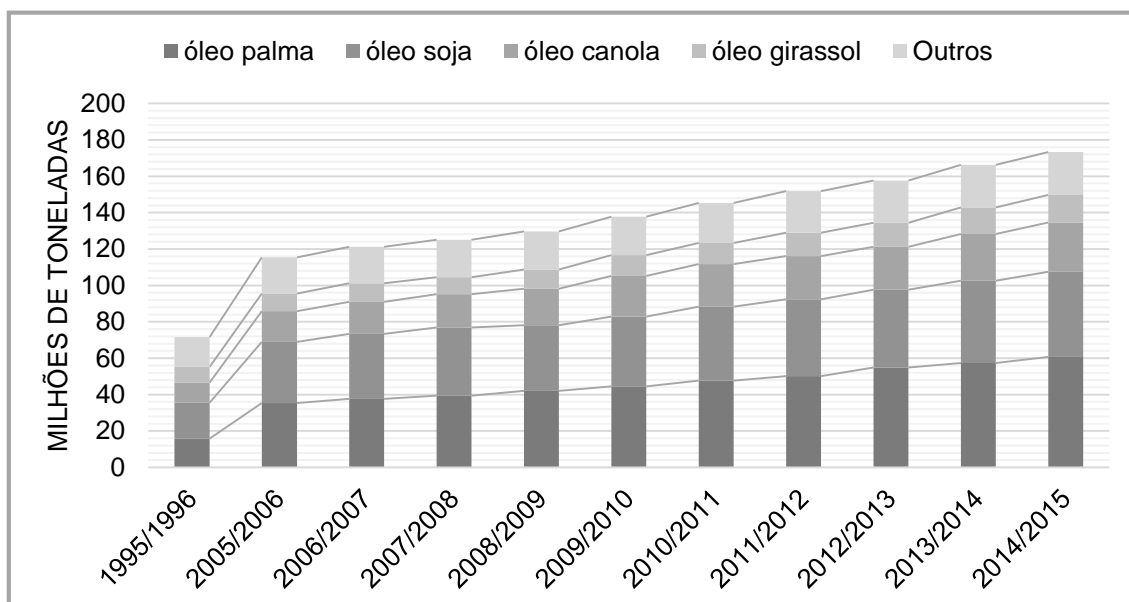


Figura 15.1 Consumo Mundial de óleos vegetais (Adaptado de [2])





# 16 ANEXO 2

## Capítulo 3 – Revisão de Literatura

### 1. Classificação de ácidos gordos

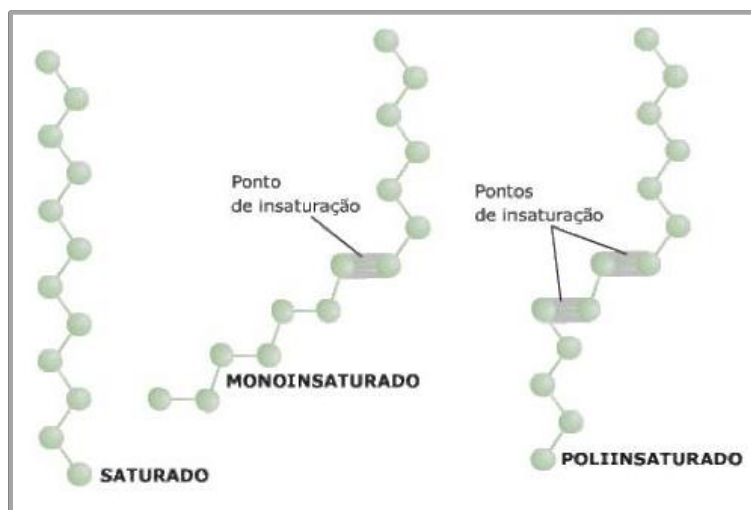


Figura 16.1 Classificação de ácidos gordos [6]

### 2. Nomenclatura e ponto de fusão de alguns ácidos gordos

Tabela 16.1 Nomenclatura e ponto de fusão de alguns ácidos gordos (Adaptado de [25])

Ácido gordo	Nomenclatura	Identificação	Ponto de fusão (°C)
<b>Butírico</b>	Butanóico	C4:0	-4,2
<b>Capróico</b>	Hexanóico	C6:0	-3,4
<b>Caprílico</b>	Octanóico	C8:0	16,7
<b>Cáprico</b>	Decanóico	C10:0	31,6
<b>Láurico</b>	Dodecanóico	C12:0	44,2
<b>Mirístico</b>	Tetradecanóico	C14:0	54,4
<b>Palmítico</b>	Hexadecanóico	C16:0	62,9
<b>Estearico</b>	Octadecanóico	C18:0	69,6
<b>Araquídico</b>	Eicosanóico	C20:0	75,4
<b>Behênico</b>	Docosanóico	C22:0	80
<b>Lignocérico</b>	Tetracosanóico	C24:0	84,2
<b>Oléico</b>	9-octadecenóico, $\omega$ -9	C18:19	16-17
<b>Linoléico</b>	9,12-octadecadienóico, $\omega$ -6	C18:26	5
<b>Linolênico</b>	9,12,15-octadecatrienóico, $\omega$ -3	C18:33	11



## 17 ANEXO 3

### Capítulo 5 – Processo de Refinação

#### 1. Diagrama de blocos referente ao processo de refinação física

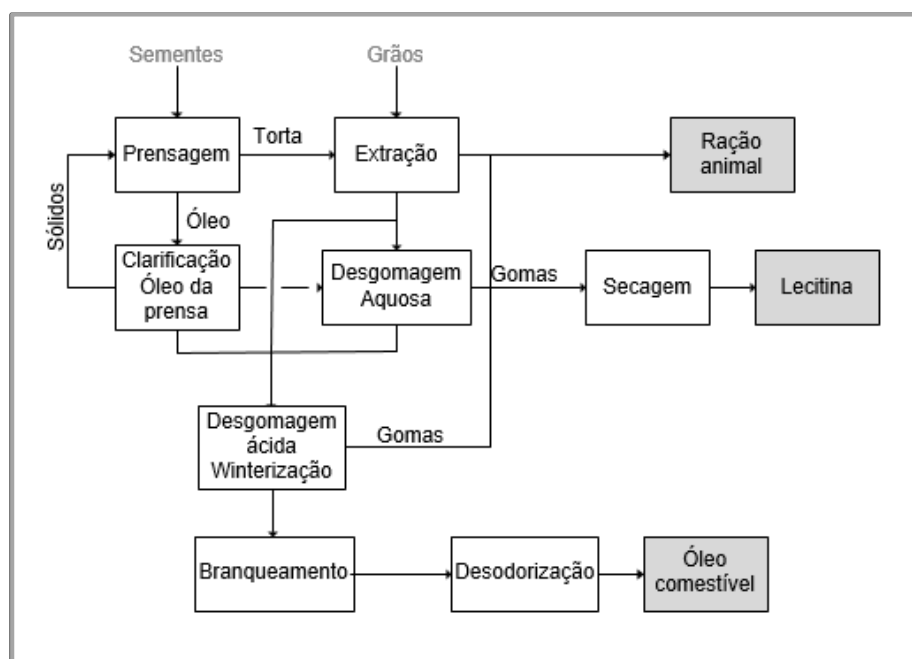


Figura 17.1 Processo de refinação física (Adaptado de [27])

#### 2. Diagrama de blocos referente ao processo de refinação química

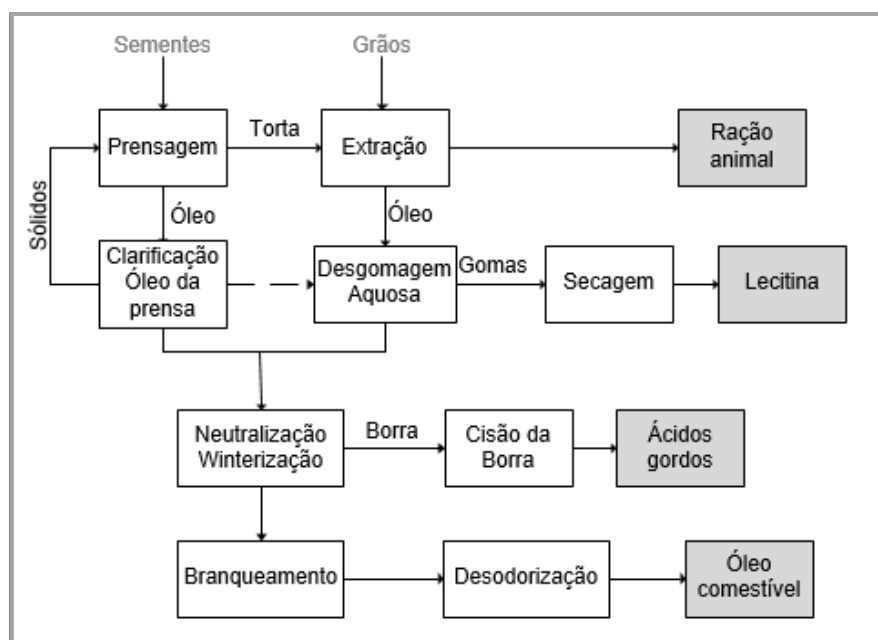


Figura 17.2 Processo de refinação química (Adaptado de [27])

### 3. Diagrama de fluxos da etapa de Branqueamento

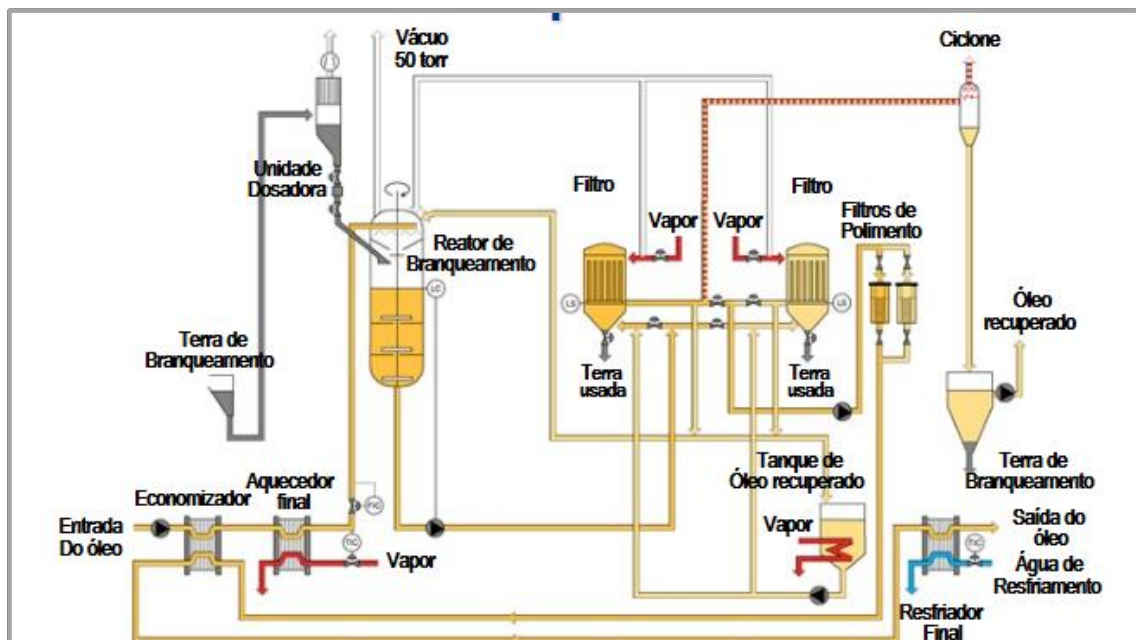


Figura 17.3 Diagrama processual da etapa de branqueamento de óleos vegetais <sup>[9]</sup>

### 4. Diagrama de fluxos da etapa de desodorização

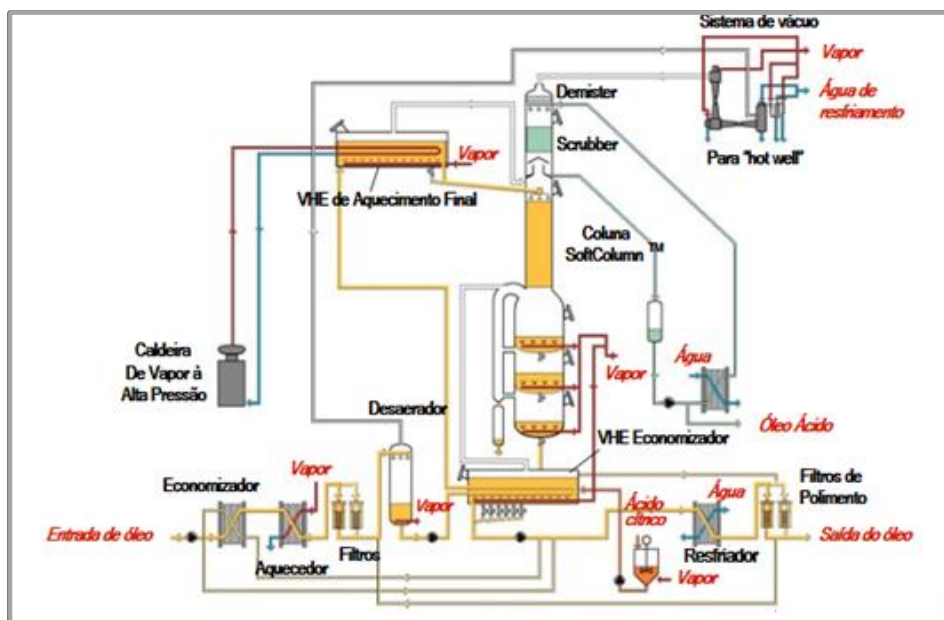


Figura 17.4 Diagrama processual de desodorização SoftColumn <sup>[9]</sup>

## 18 ANEXO 4

### Capítulo 8 – Condições ótimas da Enzima *Purifine*®PLC [31,32]

#### 1- Condições ótimas da Enzima

##### 1.1- Desempenho

Mantem um elevado desempenho quando atinge as seguintes temperaturas e pH:

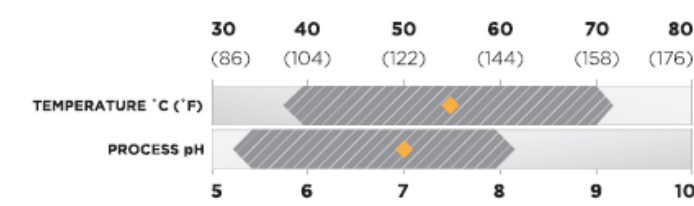


Figura 18.1 Temperatura e pH ótimos da Enzima Purifine®

##### 1.2-Dosagem

- **Enzima:** A dosagem da enzima PLC depende da qualidade do óleo e da quantidade e do tipo de fosfolípidos presentes no óleo. Tipicamente para óleo de soja, colza e canola a dose esperada será de 100-250 g de produto contendo enzima por tonelada de óleo cru.
- **Água:** A quantidade de água adicionada ao óleo cru necessária para a desgomagem utilizando a enzima *Purifine* PLC é semelhante à quantidade utilizada para elaborar a desgomagem aquosa. Tipicamente para óleo de soja, colza e canola a quantidade esperada de água será cerca de 1-4% da massa de óleo cru. Esta quantidade de água pode variar com a dose de enzima necessária [30].

##### 1.3- Características

- **Aparência:** Amarela até castanho;
- **Massa específica:** 1,05-1,20;
- **pH:** 5,5-5,9;
- **Atividade:** mínimo de 26 000 unidades de fosfolipase C/ g de substrato (fosfatidilcolina) [30].

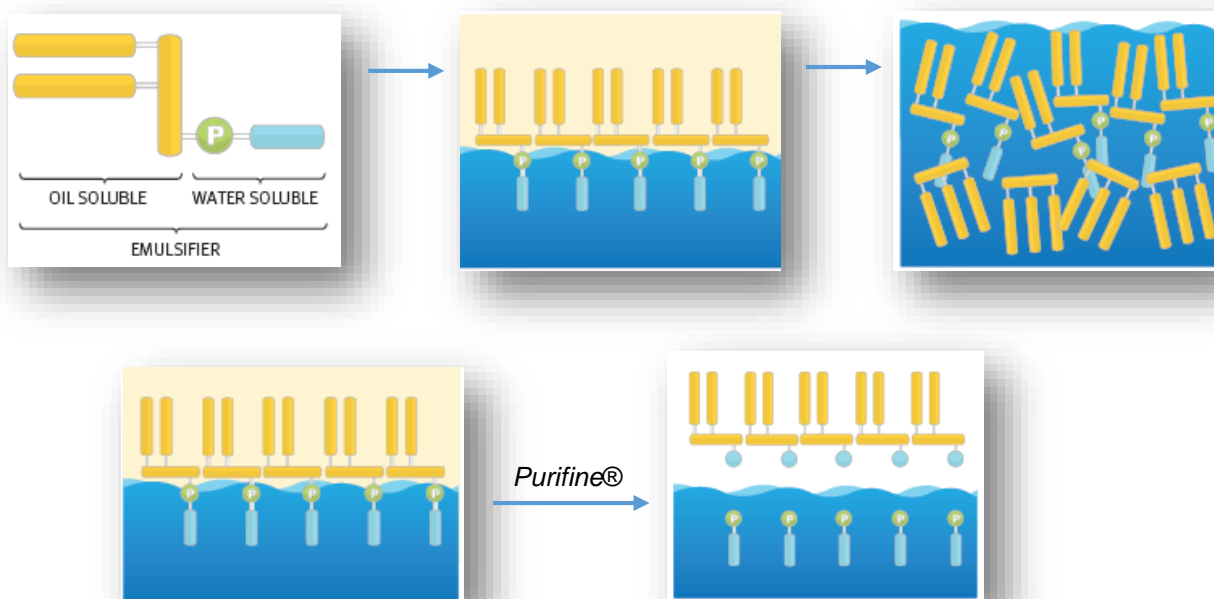
##### 1.4- Aplicações

Hidrolisa a maioria dos fosfolípidos, fosfatidilcolina e fosfatidiletanolamina, presentes em óleos vegetais crus, libertando como produtos diacilglicerol e esteres fosfóricos de colina e etanolamina, respetivamente, solúveis em água [30].

##### 1.5- Armazenamento e Estabilidade

É recomendado o armazenamento em condições frias, sem que o produto congele. Manter o frasco ou recipiente fechado quando este não tiver a ser utilizado. O produto formulado com a enzima *Purifine* apresenta estabilidade num mínimo de seis meses quando armazenado no seu recipiente original entre os 4-8°C [30].

## 1.6- Funcionamento da Enzima



Legenda:

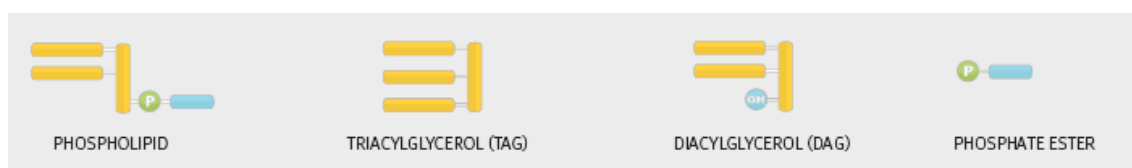


Figura 18.2 Funcionamento da enzima Purifine®

## 19 ANEXO 5

---

Ficha de Segurança da Enzima *Purifine*®PLA2







## Purifine® PLA2

## Section 1. Identification

GHS product identifier : Purifine® PLA2

Other means of identification : Liquid enzyme (enzyme protein).

Product type : Liquid.

Material uses : This product is an enzymatic preparation used in the food industry.

Supplier : DSM Food Specialties USA, Inc. 3502 North Olive Road  
Tel: (+1) - 574 - 232 - 5000  
Fax: (+1) - 574 - 232 - 2468  
South Bend, IN 46628-8407 USA

DSM Food Specialties B.V.  
P.O. Box 1  
2600 MA Delft  
The Netherlands  
Telephone no.: +31 15 279 2865  
Fax no.: +31 15 279 3670

e-mail address of person responsible for this SDS : Info.Worldwide@dsm.com

Emergency telephone number : +1-574-339-1624 +31 (0)15 2792380

## Section 2. Hazards identification

OSHA/HCS status : This material is considered hazardous by the OSHA Hazard Communication Standard (29 CFR 1910.1200).

Classification of the substance or mixture : RESPIRATORY SENSITIZATION - Category 1

## GHS label elements

Hazard pictograms



Signal word : Danger

Hazard statements : H334 - May cause allergy or asthma symptoms or breathing difficulties if inhaled.

## Precautionary statements

Prevention : P285 - In case of inadequate ventilation wear respiratory protection.  
P261 - Avoid breathing vapor.

Response : P304 + P341 - IF INHALED: If breathing is difficult, remove victim to fresh air and keep at rest in a position comfortable for breathing.  
P342 + P311 - If experiencing respiratory symptoms: Call a POISON CENTER or physician.

Storage : Not applicable.

Disposal : P501 - Dispose of contents and container in accordance with all local, regional, national and international regulations.

Hazards not otherwise classified : None known.

Hazardous Material  
Information System (U.S.A.)

Health	*	1
Flammability		0
		0
PERSONAL PROTECTION		

The PPE (Personal Protection Equipment) designation in the HMIS is provided for use by employees at supplier sites only. Other users of this product are encouraged to evaluate the hazards of the product and assign PPE that is applicable to their specific situations.

Caution: HMIS® ratings are based on a 0-4 rating scale, with 0 representing minimal hazards or risks, and 4 representing significant hazards or risks. Although HMIS® ratings are not required on SDSs under 29 CFR 1910.1200, the preparer may choose to provide them. HMIS® ratings are to be used with a fully implemented HMIS® program. HMIS® is a registered mark of the National Paint & Coatings Association (NPCA). HMIS® materials may be purchased exclusively from J. J. Keller (800) 327-6868.

## Section 2. Hazards identification

The customer is responsible for determining the PPE code for this material.

## Section 3. Composition/information on ingredients

Substance/mixture : Mixture  
Other means of identification : Liquid enzyme (enzyme protein).

CAS number : Not applicable.

Ingredient name	%	CAS number
Phospholipase A2	1 - 10	9001-84-7

Any concentration shown as a range is to protect confidentiality or is due to batch variation.

There are no additional ingredients present which, within the current knowledge of the supplier and in the concentrations applicable, are classified as hazardous to health or the environment and hence require reporting in this section.

Occupational exposure limits, if available, are listed in Section 8.

IUB number : Phospholipase A2: 3.1.1.4

## Section 4. First aid measures

### Description of necessary first aid measures

- Eye contact** : Immediately flush eyes with plenty of water, occasionally lifting the upper and lower eyelids. Check for and remove any contact lenses. Continue to rinse for at least 10 minutes. Get medical attention if irritation occurs.
- Inhalation** : Remove victim to fresh air and keep at rest in a position comfortable for breathing. If it is suspected that fumes are still present, the rescuer should wear an appropriate mask or self-contained breathing apparatus. If not breathing, if breathing is irregular or if respiratory arrest occurs, provide artificial respiration or oxygen by trained personnel. It may be dangerous to the person providing aid to give mouth-to-mouth resuscitation. Get medical attention. If necessary, call a poison center or physician. If unconscious, place in recovery position and get medical attention immediately. Maintain an open airway. Loosen tight clothing such as a collar, tie, belt or waistband. In the event of any complaints or symptoms, avoid further exposure.
- Skin contact** : Flush contaminated skin with plenty of water. Remove contaminated clothing and shoes. Get medical attention if symptoms occur. Wash clothing before reuse. Clean shoes thoroughly before reuse.
- Ingestion** : Wash out mouth with water. Remove dentures if any. Remove victim to fresh air and keep at rest in a position comfortable for breathing. If material has been swallowed and the exposed person is conscious, give small quantities of water to drink. Stop if the exposed person feels sick as vomiting may be dangerous. Do not induce vomiting unless directed to do so by medical personnel. If vomiting occurs, the head should be kept low so that vomit does not enter the lungs. Get medical attention if adverse health effects persist or are severe. Never give anything by mouth to an unconscious person. If unconscious, place in recovery position and get medical attention immediately. Maintain an open airway. Loosen tight clothing such as a collar, tie, belt or waistband.

### Most important symptoms/effects, acute and delayed

#### Potential acute health effects

- Eye contact** : No known significant effects or critical hazards.
- Inhalation** : May cause allergy or asthma symptoms or breathing difficulties if inhaled.
- Skin contact** : No known significant effects or critical hazards.
- Ingestion** : No known significant effects or critical hazards.

#### Over-exposure signs/symptoms

- Eye contact** : No specific data.
- Inhalation** : Adverse symptoms may include the following:  
wheezing and breathing difficulties  
asthma
- Skin contact** : No specific data.
- Ingestion** : No specific data.

### Indication of immediate medical attention and special treatment needed, if necessary

## Section 4. First aid measures

- Notes to physician** : Treat symptomatically. Contact poison treatment specialist immediately if large quantities have been ingested or inhaled.
- Specific treatments** : No specific treatment.
- Protection of first-aiders** : No action shall be taken involving any personal risk or without suitable training. If it is suspected that fumes are still present, the rescuer should wear an appropriate mask or self-contained breathing apparatus. It may be dangerous to the person providing aid to give mouth-to-mouth resuscitation.

See toxicological information (Section 11)

## Section 5. Fire-fighting measures

### Extinguishing media

- Suitable extinguishing media** : Use an extinguishing agent suitable for the surrounding fire.
- Unsuitable extinguishing media** : None known.
- Specific hazards arising from the chemical** : In a fire or if heated, a pressure increase will occur and the container may burst.
- Hazardous thermal decomposition products** : Decomposition products may include the following materials:  
carbon dioxide  
carbon monoxide  
halogenated compounds  
metal oxide/oxides
- Special protective actions for fire-fighters** : Promptly isolate the scene by removing all persons from the vicinity of the incident if there is a fire. No action shall be taken involving any personal risk or without suitable training.
- Special protective equipment for fire-fighters** : Fire-fighters should wear appropriate protective equipment and self-contained breathing apparatus (SCBA) with a full face-piece operated in positive pressure mode.

## Section 6. Accidental release measures

### Personal precautions, protective equipment and emergency procedures

- For non-emergency personnel** : No action shall be taken involving any personal risk or without suitable training. Evacuate surrounding areas. Keep unnecessary and unprotected personnel from entering. Do not touch or walk through spilled material. Avoid breathing vapor or mist. Provide adequate ventilation. Wear appropriate respirator when ventilation is inadequate. Put on appropriate personal protective equipment.
- For emergency responders** : If specialised clothing is required to deal with the spillage, take note of any information in Section 8 on suitable and unsuitable materials. See also the information in "For non-emergency personnel".
- Environmental precautions** : Avoid dispersal of spilled material and runoff and contact with soil, waterways, drains and sewers. Inform the relevant authorities if the product has caused environmental pollution (sewers, waterways, soil or air).

### Methods and materials for containment and cleaning up

- Small spill** : Stop leak if without risk. Move containers from spill area. Dilute with water and mop up if water-soluble. Alternatively, or if water-insoluble, absorb with an inert dry material and place in an appropriate waste disposal container. Dispose of via a licensed waste disposal contractor.
- Large spill** : Stop leak if without risk. Move containers from spill area. Approach release from upwind. Prevent entry into sewers, water courses, basements or confined areas. Wash spillages into an effluent treatment plant or proceed as follows. Contain and collect spillage with non-combustible, absorbent material e.g. sand, earth, vermiculite or diatomaceous earth and place in container for disposal according to local regulations (see Section 13). Dispose of via a licensed waste disposal contractor. Contaminated absorbent material may pose the same hazard as the spilled product. Note: see Section 1 for emergency contact information and Section 13 for waste disposal.

## Section 7. Handling and storage

### Precautions for safe handling

#### Protective measures

: Put on appropriate personal protective equipment (see Section 8). Eating, drinking and smoking should be prohibited in areas where this material is handled, stored and processed. Workers should wash hands and face before eating, drinking and smoking. Remove contaminated clothing and protective equipment before entering eating areas. Persons with a history of asthma, allergies or chronic or recurrent respiratory disease should not be employed in any process in which this product is used. Do not get in eyes or on skin or clothing. Do not ingest. Avoid breathing vapor or mist. Use only with adequate ventilation. Wear appropriate respirator when ventilation is inadequate. Keep in the original container or an approved alternative made from a compatible material, kept tightly closed when not in use. Empty containers retain product residue and can be hazardous. Do not reuse container.

#### Advice on general occupational hygiene

: Eating, drinking and smoking should be prohibited in areas where this material is handled, stored and processed. Workers should wash hands and face before eating, drinking and smoking. Remove contaminated clothing and protective equipment before entering eating areas. See also Section 8 for additional information on hygiene measures.

#### Conditions for safe storage, including any incompatibilities

: Store between the following temperatures: 4 to 8°C (39.2 to 46.4°F). Store in accordance with local regulations. Store in a dry, cool and well-ventilated area, away from incompatible materials (see Section 10). Keep container tightly closed and sealed until ready for use. Containers that have been opened must be carefully resealed and kept upright to prevent leakage. Do not store in unlabeled containers. Use appropriate containment to avoid environmental contamination. Store in original container, protected from direct sunlight. Keep in a cool and dry place.

#### Packaging materials

##### Suitable

: Polyethylene, high density (PEHD).

## Section 8. Exposure controls/personal protection

### Control parameters

#### Occupational exposure limits

None.

#### Appropriate engineering controls

: Use only with adequate ventilation. If user operations generate dust, fumes, gas, vapor or mist, use process enclosures, local exhaust ventilation or other engineering controls to keep worker exposure to airborne contaminants below any recommended or statutory limits.

#### Environmental exposure controls

: Emissions from ventilation or work process equipment should be checked to ensure they comply with the requirements of environmental protection legislation. In some cases, fume scrubbers, filters or engineering modifications to the process equipment will be necessary to reduce emissions to acceptable levels.

### Individual protection measures

#### Hygiene measures

: Wash hands, forearms and face thoroughly after handling chemical products, before eating, smoking and using the lavatory and at the end of the working period. Appropriate techniques should be used to remove potentially contaminated clothing. Wash contaminated clothing before reusing. Ensure that eyewash stations and safety showers are close to the workstation location.

#### Eye/face protection

: Safety eyewear complying with an approved standard should be used when a risk assessment indicates this is necessary to avoid exposure to liquid splashes, mists, gases or dusts. If contact is possible, the following protection should be worn, unless the assessment indicates a higher degree of protection: safety glasses with side-shields.

#### Hand protection

: Chemical-resistant, impervious gloves complying with an approved standard should be worn at all times when handling chemical products if a risk assessment indicates this is necessary. Considering the parameters specified by the glove manufacturer, check during use that the gloves are still retaining their protective properties. It should be noted that the time to breakthrough for any glove material may be different for different glove manufacturers. In the case of mixtures, consisting of several substances, the protection time of the gloves cannot be accurately estimated. > 8 hours (breakthrough time): Nitril rubber, butyl rubber, neoprene, Viton®. Replace damaged gloves.

#### Body protection

: Personal protective equipment for the body should be selected based on the task being performed and the risks involved and should be approved by a specialist before handling this product.

## Section 8. Exposure controls/personal protection

- Other skin protection** : Appropriate footwear and any additional skin protection measures should be selected based on the task being performed and the risks involved and should be approved by a specialist before handling this product.
- Respiratory protection** : Use a properly fitted, air-purifying or air-fed respirator complying with an approved standard if a risk assessment indicates this is necessary. Respirator selection must be based on known or anticipated exposure levels, the hazards of the product and the safe working limits of the selected respirator.
- Personal protective equipment (Pictograms)** :



## Section 9. Physical and chemical properties

### Appearance

- Physical state** : Liquid.
- Color** : Yellow (product color may vary from batch to batch) to light brown
- Odor** : Slight fermentation odour.
- Odor threshold** : Not available.
- pH** : 3 to 7 (Concentration 100%)
- Melting point** : Not available.
- Boiling point** : Not available.
- Flash point** : Not available.
- Evaporation rate** : Not available.
- Flammability (solid, gas)** : Not available.
- Lower and upper explosive (flammable) limits** : Not available.
- Vapor pressure** : Not available.
- Vapor density** : Not available.
- Relative density** : Not available.
- Density (g/cm<sup>3</sup>)** : Not available.
- Bulk density** : Not available.
- Solubility** : Easily soluble in the following materials: cold water.
- Solubility in water** : Not available.
- Partition coefficient: n-octanol/water** : Not available.
- Auto-ignition temperature** : Not available.
- Decomposition temperature** : Not available.
- Viscosity** : Not available.
- Remarks** : More detailed information with regard to the color and pH can be requested from the supplier.

## Section 10. Stability and reactivity

- Reactivity** : No specific test data related to reactivity available for this product or its ingredients.
- Chemical stability** : The product is stable.
- Possibility of hazardous reactions** : Under normal conditions of storage and use, hazardous reactions will not occur.
- Conditions to avoid** : No specific data.
- Incompatible materials** : No specific data.
- Hazardous decomposition products** : No specific data.

## Section 11. Toxicological information

### Information on toxicological effects

#### Acute toxicity

Product/ingredient name	Result	Species	Dose	Exposure
Phospholipase A2	LD50 Oral	Rat	>20 g/kg	-

#### Irritation/Corrosion

Not available.

#### Sensitization

Not available.

#### Mutagenicity

Product/ingredient name	Test	Experiment	Result
Phospholipase A2	OECD Chromosome aberration test	Experiment: In vitro Subject: Mammalian-Human	Positive
	OECD 471 Bacterial Reverse Mutation Test	Experiment: In vitro Subject: Bacteria Cell: Germ	Negative
	OECD 487 <i>In vitro</i> Micronucleus Test	Experiment: In vitro Subject: Mammalian-Animal	Negative
	OECD 474 Mammalian Erythrocyte Micronucleus Test	Experiment: In vivo Subject: Mammalian-Animal	Negative

#### Carcinogenicity

Not available.

#### Reproductive toxicity

Not available.

#### Teratogenicity

Not available.

#### Specific target organ toxicity (single exposure)

Not available.

#### Specific target organ toxicity (repeated exposure)

Not available.

#### Aspiration hazard

Not available.

Information on the likely routes of exposure : Not available.

#### Potential acute health effects

Eye contact : No known significant effects or critical hazards.  
 Inhalation : May cause allergy or asthma symptoms or breathing difficulties if inhaled.  
 Skin contact : No known significant effects or critical hazards.  
 Ingestion : No known significant effects or critical hazards.

#### Symptoms related to the physical, chemical and toxicological characteristics

Eye contact : No specific data.  
 Inhalation : Adverse symptoms may include the following:  
     wheezing and breathing difficulties  
     asthma  
 Skin contact : No specific data.  
 Ingestion : No specific data.

## Section 11. Toxicological information

### Delayed and immediate effects and also chronic effects from short and long term exposure

#### Short term exposure

Potential immediate effects : Not available.

Potential delayed effects : Not available.

#### Long term exposure

Potential immediate effects : Not available.

Potential delayed effects : Not available.

#### Potential chronic health effects

Product/ingredient name	Result	Species	Dose	Exposure
Phospholipase A2	Sub-chronic NOAEL Oral	Rat	10000 mg/kg	90 days

**General** : Once sensitized, a severe allergic reaction may occur when subsequently exposed to very low levels.

**Carcinogenicity** : No known significant effects or critical hazards.

**Mutagenicity** : No known significant effects or critical hazards.

**Teratogenicity** : No known significant effects or critical hazards.

**Developmental effects** : No known significant effects or critical hazards.

**Fertility effects** : No known significant effects or critical hazards.

### Numerical measures of toxicity

#### Acute toxicity estimates

Route	ATE value
Oral	16722.4 mg/kg

## Section 12. Ecological information

### Toxicity

Not available.

### Persistence and degradability

Not available.

Product/ingredient name	Aquatic half-life	Photolysis	Biodegradability
Phospholipase A2	-	-	Readily

### Bioaccumulative potential

Not available.

### Mobility in soil

**Soil/water partition coefficient ( $K_{oc}$ )** : Not available.

**Other adverse effects** : No known significant effects or critical hazards.

**Remarks** : The preparation is believed not to be dangerous to the environment with respect to mobility, persistence and degradability, bio-accumulative potential, aquatic toxicity and other data relating to eco-toxicity.



## Section 13. Disposal considerations

**Disposal methods** : The generation of waste should be avoided or minimized wherever possible. Disposal of this product, solutions and any by-products should at all times comply with the requirements of environmental protection and waste disposal legislation and any regional local authority requirements. Dispose of surplus and non-recyclable products via a licensed waste disposal contractor. Waste should not be disposed of untreated to the sewer unless fully compliant with the requirements of all authorities with jurisdiction. Waste packaging should be recycled. Incineration or landfill should only be considered when recycling is not feasible. This material and its container must be disposed of in a safe way. Care should be taken when handling emptied containers that have not been cleaned or rinsed out. Empty containers or liners may retain some product residues. Avoid dispersal of spilled material and runoff and contact with soil, waterways, drains and sewers.

## Section 14. Transport information

	DOT Classification	TDG Classification	Mexico Classification	ADR/RID	IMDG	IATA
UN number	Not regulated.	Not regulated.	Not regulated.	Not regulated.	Not regulated.	Not regulated.
UN proper shipping name	-	-	-	-	-	-
Transport hazard class(es)	-	-	-	-	-	-
Packing group	-	-	-	-	-	-
Environmental hazards	No.	No.	No.	No.	No.	No.
Additional information	-	-	-	-	-	-

**Special precautions for user** : **Transport within user's premises:** always transport in closed containers that are upright and secure. Ensure that persons transporting the product know what to do in the event of an accident or spillage.

**Transport in bulk according to Annex II of MARPOL 73/78 and the IBC Code** : Not available.

## Section 15. Regulatory information

**U.S. Federal regulations** : **TSCA 8(a) CDR Exempt/Partial exemption:** Not determined  
**United States inventory (TSCA 8b):** Not determined.

	Product/ingredient name	CAS #	%
Clean Air Act Section 112(b) Hazardous Air Pollutants (HAPs)	Not listed.		

**Clean Air Act Section 602 Class I Substances** : Not listed

**Clean Air Act Section 602 Class II Substances** : Not listed

**DEA List I Chemicals (Precursor Chemicals)** : Not listed

**DEA List II Chemicals (Essential Chemicals)** : Not listed

### SARA 302/304

No products were found.

## Section 15. Regulatory information

SARA 304 RQ : Not applicable.

### State regulations

Massachusetts : The following components are listed: GLYCERINE MIST  
 New York : None of the components are listed.  
 New Jersey : The following components are listed: GLYCERIN; 1,2,3-PROPANETRIOL  
 Pennsylvania : The following components are listed: 1,2,3-PROPANETRIOL

### International regulations

#### Chemical Weapon Convention List Schedules I, II & III Chemicals

Ingredient name	List name	Status
Not listed.		

#### Montreal Protocol (Annexes A, B, C, E)

Ingredient name	List name	Status
Not listed.		

#### Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants

Ingredient name	List name	Status
Not listed.		

#### Rotterdam Convention on Prior Inform Consent (PIC)

Ingredient name	List name	Status
Not listed.		

#### UNECE Aarhus Protocol on POPs and Heavy Metals

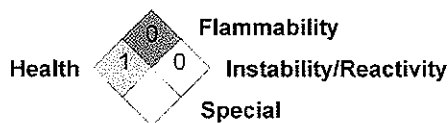
Ingredient name	List name	Status
Not listed.		

### International lists

Canada inventory : Not determined.

## Section 16. Other information

### National Fire Protection Association (U.S.A.)



Reprinted with permission from NFPA 704-2001, Identification of the Hazards of Materials for Emergency Response Copyright ©1997, National Fire Protection Association, Quincy, MA 02269. This reprinted material is not the complete and official position of the National Fire Protection Association, on the referenced subject which is represented only by the standard in its entirety.

Copyright ©2001, National Fire Protection Association, Quincy, MA 02269. This warning system is intended to be interpreted and applied only by properly trained individuals to identify fire, health and reactivity hazards of chemicals. The user is referred to certain limited number of chemicals with recommended classifications in NFPA 49 and NFPA 325, which would be used as a guideline only. Whether the chemicals are classified by NFPA or not, anyone using the 704 systems to classify chemicals does so at their own risk.

### History

Code : WW43525  
 Date of printing : 6/26/2015.  
 Date of issue/Date of revision : 6/26/2015.  
 Date of previous issue : No previous validation.  
 Version : 1

## Section 16. Other information

**Key to abbreviations** : ATE = Acute Toxicity Estimate  
BCF = Bioconcentration Factor  
GHS = Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals  
IATA = International Air Transport Association  
IBC = Intermediate Bulk Container  
IMDG = International Maritime Dangerous Goods  
LogPow = logarithm of the octanol/water partition coefficient  
MARPOL 73/78 = International Convention for the Prevention of Pollution From Ships, 1973 as modified by the Protocol of 1978. ("Marpol" = marine pollution)  
UN = United Nations

### Procedure used to derive the classification

Classification	Justification
Resp. Sens. 1, H334	Calculation method

**References** : Not available.

☒ Indicates information that has changed from previously issued version.

### Notice to reader

The information contained in the Material Safety Data Sheet is based on our data available on the date of publication. The information is intended to aid the user in controlling the handling risks; it is not to be construed as a warranty or specification of the product quality. The information may not be or may not altogether be applicable to combinations of the product with other substances or to particular applications.

The user is responsible for ensuring that appropriate precautions are taken and for satisfying themselves that the data are suitable and sufficient for the product's intended purpose. In case of any unclarity we advise consulting the supplier or an expert.

## 20 ANEXO 6

---

Ficha de Segurança da Enzima *Purifine*®SB4





## Purifine® SB4

## Section 1. Identification

**GHS product identifier** : Purifine® SB4  
**Other means of identification** : Not available.  
**Product type** : Liquid.  
**Material uses** : Process liquid  
**Supplier** : DSM Food Specialties USA, Inc.  
 3502 North Olive Road  
 Tel: (+1) - 574 - 232 - 5000  
 Fax: (+1) - 574 - 232 - 2468  
 South Bend, IN 46628-8407 USA  
 DSM Food Specialties B.V.  
 P.O. Box 1  
 2600 MA Delft  
 The Netherlands  
 Telephone no.: +31 15 279 2865  
 Fax no.: +31 15 279 3670  
**e-mail address of person responsible for this SDS** : Info.Worldwide@dsm.com  
**Emergency telephone number** : +1-574-339-1624 +31 (0)15 2792380

## Section 2. Hazards identification

**OSHA/HCS status** : This material is considered hazardous by the OSHA Hazard Communication Standard (29 CFR 1910.1200).

**Classification of the substance or mixture** : RESPIRATORY SENSITIZATION - Category 1

GHS label elements

**Hazard pictograms** :



**Signal word** : Danger

**Hazard statements** : H334 - May cause allergy or asthma symptoms or breathing difficulties if inhaled.

Precautionary statements

**Prevention** : P285 - In case of inadequate ventilation wear respiratory protection.  
 P261 - Avoid breathing vapor.

**Response** : P304 + P341 - IF INHALED: If breathing is difficult, remove victim to fresh air and keep at rest in a position comfortable for breathing.  
 P342 + P311 - If experiencing respiratory symptoms: Call a POISON CENTER or physician.

**Storage** : Not applicable.

**Disposal** : P501 - Dispose of contents and container in accordance with all local, regional, national and international regulations.

**Hazards not otherwise classified** : None known.

**Hazardous Material Information System (U.S.A.)**

	*	1
Flammability		0
		0
PERSONAL PROTECTION		

The PPE (Personal Protection Equipment) designation in the HMIS is provided for use by employees at supplier sites only. Other users of this product are encouraged to evaluate the hazards of the product and assign PPE that is applicable to their specific situations.

**Caution:** HMIS® ratings are based on a 0-4 rating scale, with 0 representing minimal hazards or risks, and 4 representing significant hazards or risks. Although HMIS® ratings are not required on SDSs under 29 CFR 1910.1200, the preparer may choose to provide them. HMIS® ratings are to be used with a fully implemented HMIS® program. HMIS® is a registered mark of the National Paint & Coatings Association (NPCA). HMIS® materials may be purchased exclusively from J. J. Keller (800) 327-6868.

## Section 2. Hazards identification

The customer is responsible for determining the PPE code for this material.

## Section 3. Composition/information on ingredients

Substance/mixture : Mixture  
Other means of identification : Not available.

CAS number : Not applicable.

Ingredient name	%	CAS number
Phospholipase C	0.01 - 1.94	9001-86-9
Phospholipase A2	0.15 - 1.5	9001-84-7
Phospholipase Pi	0.15 - 0.75	63551-76-8

Any concentration shown as a range is to protect confidentiality or is due to batch variation.

There are no additional ingredients present which, within the current knowledge of the supplier and in the concentrations applicable, are classified as hazardous to health or the environment and hence require reporting in this section.

Occupational exposure limits, if available, are listed in Section 8.

IUB number : Phospholipase C: 3.1.4.3  
Phospholipase A2: 3.1.1.4  
Phospholipase Pi: 3.1.4.11

## Section 4. First aid measures

### Description of necessary first aid measures

- Eye contact** : Immediately flush eyes with plenty of water, occasionally lifting the upper and lower eyelids. Check for and remove any contact lenses. Continue to rinse for at least 10 minutes. Get medical attention if irritation occurs.
- Inhalation** : Remove victim to fresh air and keep at rest in a position comfortable for breathing. If it is suspected that fumes are still present, the rescuer should wear an appropriate mask or self-contained breathing apparatus. If not breathing, if breathing is irregular or if respiratory arrest occurs, provide artificial respiration or oxygen by trained personnel. It may be dangerous to the person providing aid to give mouth-to-mouth resuscitation. Get medical attention. If necessary, call a poison center or physician. If unconscious, place in recovery position and get medical attention immediately. Maintain an open airway. Loosen tight clothing such as a collar, tie, belt or waistband. In the event of any complaints or symptoms, avoid further exposure.
- Skin contact** : Flush contaminated skin with plenty of water. Remove contaminated clothing and shoes. Get medical attention if symptoms occur. Wash clothing before reuse. Clean shoes thoroughly before reuse.
- Ingestion** : Wash out mouth with water. Remove dentures if any. Remove victim to fresh air and keep at rest in a position comfortable for breathing. If material has been swallowed and the exposed person is conscious, give small quantities of water to drink. Stop if the exposed person feels sick as vomiting may be dangerous. Do not induce vomiting unless directed to do so by medical personnel. If vomiting occurs, the head should be kept low so that vomit does not enter the lungs. Get medical attention if adverse health effects persist or are severe. Never give anything by mouth to an unconscious person. If unconscious, place in recovery position and get medical attention immediately. Maintain an open airway. Loosen tight clothing such as a collar, tie, belt or waistband.

### Most important symptoms/effects, acute and delayed

#### Potential acute health effects

- Eye contact** : No known significant effects or critical hazards.
- Inhalation** : May cause allergy or asthma symptoms or breathing difficulties if inhaled.
- Skin contact** : No known significant effects or critical hazards.
- Ingestion** : No known significant effects or critical hazards.

#### Over-exposure signs/symptoms

- Eye contact** : No specific data.
- Inhalation** : Adverse symptoms may include the following:  
wheezing and breathing difficulties  
asthma
- Skin contact** : No specific data.

## Section 4. First aid measures

**Ingestion** : No specific data.

### Indication of immediate medical attention and special treatment needed, if necessary

- Notes to physician** : Treat symptomatically. Contact poison treatment specialist immediately if large quantities have been ingested or inhaled.
- Specific treatments** : No specific treatment.
- Protection of first-aiders** : No action shall be taken involving any personal risk or without suitable training. If it is suspected that fumes are still present, the rescuer should wear an appropriate mask or self-contained breathing apparatus. It may be dangerous to the person providing aid to give mouth-to-mouth resuscitation.

See toxicological information (Section 11)

## Section 5. Fire-fighting measures

### Extinguishing media

- Suitable extinguishing media** : Use an extinguishing agent suitable for the surrounding fire.
- Unsuitable extinguishing media** : None known.
- Specific hazards arising from the chemical** : In a fire or if heated, a pressure increase will occur and the container may burst.
- Hazardous thermal decomposition products** : Decomposition products may include the following materials:  
carbon dioxide  
carbon monoxide  
halogenated compounds  
metal oxide/oxides
- Special protective actions for fire-fighters** : Promptly isolate the scene by removing all persons from the vicinity of the incident if there is a fire. No action shall be taken involving any personal risk or without suitable training.
- Special protective equipment for fire-fighters** : Fire-fighters should wear appropriate protective equipment and self-contained breathing apparatus (SCBA) with a full face-piece operated in positive pressure mode.

## Section 6. Accidental release measures

### Personal precautions, protective equipment and emergency procedures

- For non-emergency personnel** : No action shall be taken involving any personal risk or without suitable training. Evacuate surrounding areas. Keep unnecessary and unprotected personnel from entering. Do not touch or walk through spilled material. Avoid breathing vapor or mist. Provide adequate ventilation. Wear appropriate respirator when ventilation is inadequate. Put on appropriate personal protective equipment.
- For emergency responders** : If specialised clothing is required to deal with the spillage, take note of any information in Section 8 on suitable and unsuitable materials. See also the information in "For non-emergency personnel".
- Environmental precautions** : Avoid dispersal of spilled material and runoff and contact with soil, waterways, drains and sewers. Inform the relevant authorities if the product has caused environmental pollution (sewers, waterways, soil or air).

### Methods and materials for containment and cleaning up

- Small spill** : Stop leak if without risk. Move containers from spill area. Dilute with water and mop up if water-soluble. Alternatively, or if water-insoluble, absorb with an inert dry material and place in an appropriate waste disposal container. Dispose of via a licensed waste disposal contractor.
- Large spill** : Stop leak if without risk. Move containers from spill area. Approach release from upwind. Prevent entry into sewers, water courses, basements or confined areas. Wash spillages into an effluent treatment plant or proceed as follows. Contain and collect spillage with non-combustible, absorbent material e.g. sand, earth, vermiculite or diatomaceous earth and place in container for disposal according to local regulations (see Section 13). Dispose of via a licensed waste disposal contractor. Contaminated absorbent material may pose the same hazard as the spilled product. Note: see Section 1 for emergency contact information and Section 13 for waste disposal.



## Section 7. Handling and storage

### Precautions for safe handling

- Protective measures** : Put on appropriate personal protective equipment (see Section 8). Eating, drinking and smoking should be prohibited in areas where this material is handled, stored and processed. Workers should wash hands and face before eating, drinking and smoking. Remove contaminated clothing and protective equipment before entering eating areas. Persons with a history of asthma, allergies or chronic or recurrent respiratory disease should not be employed in any process in which this product is used. Do not get in eyes or on skin or clothing. Do not ingest. Avoid breathing vapor or mist. Use only with adequate ventilation. Wear appropriate respirator when ventilation is inadequate. Keep in the original container or an approved alternative made from a compatible material, kept tightly closed when not in use. Empty containers retain product residue and can be hazardous. Do not reuse container.
- Advice on general occupational hygiene** : Eating, drinking and smoking should be prohibited in areas where this material is handled, stored and processed. Workers should wash hands and face before eating, drinking and smoking. Remove contaminated clothing and protective equipment before entering eating areas. See also Section 8 for additional information on hygiene measures.
- Conditions for safe storage, including any incompatibilities** : Store between the following temperatures: 4 to 8°C (39.2 to 46.4°F). Store in accordance with local regulations. Store in a dry, cool and well-ventilated area, away from incompatible materials (see Section 10). Keep container tightly closed and sealed until ready for use. Containers that have been opened must be carefully resealed and kept upright to prevent leakage. Do not store in unlabeled containers. Use appropriate containment to avoid environmental contamination. Store in original container, protected from direct sunlight.

## Section 8. Exposure controls/personal protection

### Control parameters

#### Occupational exposure limits

None.

- Appropriate engineering controls** : Use only with adequate ventilation. If user operations generate dust, fumes, gas, vapor or mist, use process enclosures, local exhaust ventilation or other engineering controls to keep worker exposure to airborne contaminants below any recommended or statutory limits.
- Environmental exposure controls** : Emissions from ventilation or work process equipment should be checked to ensure they comply with the requirements of environmental protection legislation. In some cases, fume scrubbers, filters or engineering modifications to the process equipment will be necessary to reduce emissions to acceptable levels.

### Individual protection measures

- Hygiene measures** : Wash hands, forearms and face thoroughly after handling chemical products, before eating, smoking and using the lavatory and at the end of the working period. Appropriate techniques should be used to remove potentially contaminated clothing. Wash contaminated clothing before reusing. Ensure that eyewash stations and safety showers are close to the workstation location.
- Eye/face protection** : Safety eyewear complying with an approved standard should be used when a risk assessment indicates this is necessary to avoid exposure to liquid splashes, mists, gases or dusts. If contact is possible, the following protection should be worn, unless the assessment indicates a higher degree of protection: safety glasses with side-shields.
- Hand protection** : Chemical-resistant, impervious gloves complying with an approved standard should be worn at all times when handling chemical products if a risk assessment indicates this is necessary. Considering the parameters specified by the glove manufacturer, check during use that the gloves are still retaining their protective properties. It should be noted that the time to breakthrough for any glove material may be different for different glove manufacturers. In the case of mixtures, consisting of several substances, the protection time of the gloves cannot be accurately estimated. 4 - 8 hours (breakthrough time): Nitrile gloves. Replace damaged gloves.
- Body protection** : Personal protective equipment for the body should be selected based on the task being performed and the risks involved and should be approved by a specialist before handling this product.
- Other skin protection** : Appropriate footwear and any additional skin protection measures should be selected based on the task being performed and the risks involved and should be approved by a specialist before handling this product.

## Section 8. Exposure controls/personal protection

**Respiratory protection** : Use a properly fitted, air-purifying or air-fed respirator complying with an approved standard if a risk assessment indicates this is necessary. Respirator selection must be based on known or anticipated exposure levels, the hazards of the product and the safe working limits of the selected respirator.

## Section 9. Physical and chemical properties

### Appearance

**Physical state** : Liquid.  
**Color** : Yellow to brown.  
**Odor** : Not available.  
**Odor threshold** : Not available.  
**pH** : 5.5 to 5.9  
**Melting point** : Not available.  
**Boiling point** : Not available.  
**Flash point** : Not available.  
**Evaporation rate** : Not available.  
**Flammability (solid, gas)** : Not available.  
**Lower and upper explosive (flammable) limits** : Not available.  
**Vapor pressure** : Not available.  
**Vapor density** : Not available.  
**Relative density** : Not available.  
**Density (g/cm<sup>3</sup>)** : Not available.  
**Bulk density** : Not available.  
**Solubility** : Soluble in the following materials: cold water.  
**Solubility in water** : Not available.  
**Partition coefficient: n-octanol/water** : Not available.  
**Auto-ignition temperature** : Not available.  
**Decomposition temperature** : Not available.  
**Viscosity** : Not available.

## Section 10. Stability and reactivity

**Reactivity** : No specific test data related to reactivity available for this product or its ingredients.

**Chemical stability** : The product is stable.

**Possibility of hazardous reactions** : Under normal conditions of storage and use, hazardous reactions will not occur.

**Conditions to avoid** : No specific data.

**Incompatible materials** : oxidizing materials

**Hazardous decomposition products** : Carbon oxides (CO, CO<sub>2</sub>)

## Section 11. Toxicological information

### Information on toxicological effects

#### Acute toxicity

## Section 11. Toxicological information

Product/ingredient name	Result	Species	Dose	Exposure
Phospholipase C	LC50 Inhalation Dusts and mists	Rat - Male, Female	>5 mg/l Estimated.	4 hours
Phospholipase A2	LD50 Oral	Rat	>5000 mg/kg	-
Phospholipase Pi	LD50 Oral	Rat	>20 g/kg	-
		Rat	>5000 mg/kg	-

**Conclusion/Summary** : No indications of toxic activity.

### Irritation/Corrosion

Product/ingredient name	Result	Species	Score	Exposure	Observation
Phospholipase C	Skin - Edema	Rabbit	0	4 hours 2.0 %	72 hours
	Skin - Erythema/Eschar	Rabbit	0	4 hours 2.0 %	72 hours
	Eyes - Redness of the conjunctivae	Rabbit	1	72 hours 2.0 %	72 hours
	Eyes - Cornea opacity	Rabbit	0	72 hours 2.0 %	72 hours
	Eyes - Iris lesion	Rabbit	0	72 hours 2.0 %	72 hours

### Sensitization

Product/ingredient name	Route of exposure	Species	Result
Phospholipase C	skin	Guinea pig	Not sensitizing

### Conclusion/Summary

**Respiratory** : May cause sensitization by inhalation.

### Mutagenicity

Product/ingredient name	Test	Experiment	Result
Phospholipase C	OECD 471 Bacterial Reverse Mutation Test	Experiment: In vitro Subject: Bacteria Cell: Germ	Negative
	OECD 473 <i>In vitro</i> Mammalian Chromosomal Aberration Test	Experiment: In vitro Subject: Mammalian-Human Cell: Somatic	Negative
	OECD 474 Mammalian Erythrocyte Micronucleus Test	Experiment: In vivo Subject: Mammalian-Animal Cell: Somatic	Negative
Phospholipase A2	OECD Chromosome aberration test	Experiment: In vitro Subject: Mammalian-Human	Positive
	OECD 471 Bacterial Reverse Mutation Test	Experiment: In vitro Subject: Bacteria Cell: Germ	Negative
	OECD 487 <i>In vitro</i> Micronucleus Test	Experiment: In vitro Subject: Mammalian-Animal	Negative
Phospholipase Pi	OECD 474 Mammalian Erythrocyte Micronucleus Test	Experiment: In vivo Subject: Mammalian-Animal	Negative
	OECD 471 Bacterial Reverse Mutation Test	Experiment: In vitro Subject: Bacteria Cell: Germ	Negative
	OECD Chromosome aberration test	Experiment: In vitro Subject: Mammalian-Human	Negative

**Conclusion/Summary** : No indications for mutagenicity.

### Numerical measures of toxicity

## Section 11. Toxicological information

### Acute toxicity estimates

Route	ATE value
Oral	145132.8 mg/kg

## Section 12. Ecological information

### Toxicity

Product/ingredient name	Result	Species	Exposure
Phospholipase C	Acute EC50 >5 mg/l Fresh water	Daphnia - Neonate	48 hours

### Persistence and degradability

Not available.

Product/ingredient name	Aquatic half-life	Photolysis	Biodegradability
Phospholipase C	-	-	Readily
Phospholipase A2	-	-	Readily

### Bioaccumulative potential

Not available.

### Mobility in soil

Soil/water partition coefficient (K<sub>oc</sub>) : Not available.

Other adverse effects : No known significant effects or critical hazards.

## Section 13. Disposal considerations

**Disposal methods** : The generation of waste should be avoided or minimized wherever possible. Disposal of this product, solutions and any by-products should at all times comply with the requirements of environmental protection and waste disposal legislation and any regional local authority requirements. Dispose of surplus and non-recyclable products via a licensed waste disposal contractor. Waste should not be disposed of untreated to the sewer unless fully compliant with the requirements of all authorities with jurisdiction. Waste packaging should be recycled. Incineration or landfill should only be considered when recycling is not feasible. This material and its container must be disposed of in a safe way. Care should be taken when handling emptied containers that have not been cleaned or rinsed out. Empty containers or liners may retain some product residues. Avoid dispersal of spilled material and runoff and contact with soil, waterways, drains and sewers.

## Section 14. Transport information

	DOT Classification	TDG Classification	Mexico Classification	ADR/RID	IMDG	IATA
UN number	Not regulated.	Not regulated.	Not regulated.	Not regulated.	Not regulated.	Not regulated.
UN proper shipping name	-	-	-	-	-	-
Transport hazard class(es)	-	-	-	-	-	-
Packing group	-	-	-	-	-	-
Environmental hazards	No.	No.	No.	No.	No.	No.

## Section 14. Transport information

Additional information	-	-	-	-	-	-
------------------------	---	---	---	---	---	---

**Special precautions for user** : **Transport within user's premises:** always transport in closed containers that are upright and secure. Ensure that persons transporting the product know what to do in the event of an accident or spillage.

**Transport in bulk according to Annex II of MARPOL 73/78 and the IBC Code** : Not available.

## Section 15. Regulatory information

**U.S. Federal regulations** : **TSCA 8(a) CDR Exempt/Partial exemption:** Not determined  
**United States inventory (TSCA 8b):** Not determined.

	Product/ingredient name	CAS #	%
<b>Clean Air Act Section 112(b) Hazardous Air Pollutants (HAPs)</b>	Not listed.		

**Clean Air Act Section 602 Class I Substances** : Not listed

**Clean Air Act Section 602 Class II Substances** : Not listed

**DEA List I Chemicals (Precursor Chemicals)** : Not listed

**DEA List II Chemicals (Essential Chemicals)** : Not listed

### SARA 302/304

No products were found.

**SARA 304 RQ** : Not applicable.

### State regulations

**Massachusetts** : The following components are listed: GLYCERINE MIST

**New York** : None of the components are listed.

**New Jersey** : The following components are listed: GLYCERIN; 1,2,3-PROPANETRIOL

**Pennsylvania** : The following components are listed: 1,2,3-PROPANETRIOL

### International regulations

#### Chemical Weapon Convention List Schedules I, II & III Chemicals

Ingredient name	List name	Status
Not listed.		

#### Montreal Protocol (Annexes A, B, C, E)

Ingredient name	List name	Status
Not listed.		

#### Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants

Ingredient name	List name	Status
Not listed.		

#### Rotterdam Convention on Prior Inform Consent (PIC)

Ingredient name	List name	Status
Not listed.		

#### UNECE Aarhus Protocol on POPs and Heavy Metals

## Section 15. Regulatory information

Ingredient name	List name	Status
Not listed.		

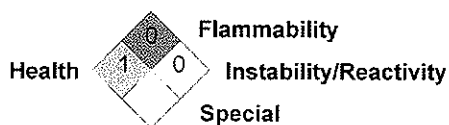
**International lists**

- : **Australia inventory (AICS):** Not determined.
- : **China inventory (IECSC):** Not determined.
- : **Japan inventory:** Not determined.
- : **Korea inventory:** Not determined.
- : **Malaysia Inventory (EHS Register):** Not determined.
- : **New Zealand Inventory of Chemicals (NZIoC):** Not determined.
- : **Philippines inventory (PICCS):** Not determined.
- : **Taiwan inventory (CSNN):** Not determined.

**Canada inventory** : Not determined.

## Section 16. Other information

### National Fire Protection Association (U.S.A.)



Reprinted with permission from NFPA 704-2001, Identification of the Hazards of Materials for Emergency Response Copyright ©1997, National Fire Protection Association, Quincy, MA 02269. This reprinted material is not the complete and official position of the National Fire Protection Association, on the referenced subject which is represented only by the standard in its entirety.

Copyright ©2001, National Fire Protection Association, Quincy, MA 02269. This warning system is intended to be interpreted and applied only by properly trained individuals to identify fire, health and reactivity hazards of chemicals. The user is referred to certain limited number of chemicals with recommended classifications in NFPA 49 and NFPA 325, which would be used as a guideline only. Whether the chemicals are classified by NFPA or not, anyone using the 704 systems to classify chemicals does so at their own risk.

### History

**Code** : WW55740

**Date of printing** : 5/13/2015.

**Date of issue/Date of revision** : 5/13/2015.

**Date of previous issue** : No previous validation.

**Version** : 1

**Key to abbreviations**

- : ATE = Acute Toxicity Estimate
- : BCF = Bioconcentration Factor
- : GHS = Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals
- : IATA = International Air Transport Association
- : IBC = Intermediate Bulk Container
- : IMDG = International Maritime Dangerous Goods
- : LogPow = logarithm of the octanol/water partition coefficient
- : MARPOL 73/78 = International Convention for the Prevention of Pollution From Ships, 1973 as modified by the Protocol of 1978. ("Marpol" = marine pollution)
- : UN = United Nations

### Procedure used to derive the classification

Classification	Justification
Resp. Sens. 1, H334	Calculation method

**References** : Not available.

☒ Indicates information that has changed from previously issued version.

### Notice to reader

The information contained in the Material Safety Data Sheet is based on our data available on the date of publication. The information is intended to aid the user in controlling the handling risks; it is not to be construed as a warranty or specification of the product quality. The information may not be or may not altogether be applicable to combinations of the product with other substances or to particular applications.

The user is responsible for ensuring that appropriate precautions are taken and for satisfying themselves that the data are suitable and sufficient for the product's intended purpose. In case of any unclarity we advise consulting the supplier or an expert.

## 21 ANEXO 7

---

### Equipamentos utilizados para a realização de ensaios laboratoriais

1. Equipamento de análise de acidez com doseador de NaOH 0,1 M e análise de teor em sabões com doseador de HCl 0,01 M – 798 MPT Titrino Metrohm



Figura 21.1 Equipamento para efetuar análise de acidez e teor em sabões

2. Centrífuga laboratorial- Heraeus Christ GmbH Osterode/ Harz



Figura 21.2 Centrífuga laboratorial aberta (à esquerda), fechada (à direita)



3. Balança analítica- *Mettler Toledo AB 204-5/Fact*

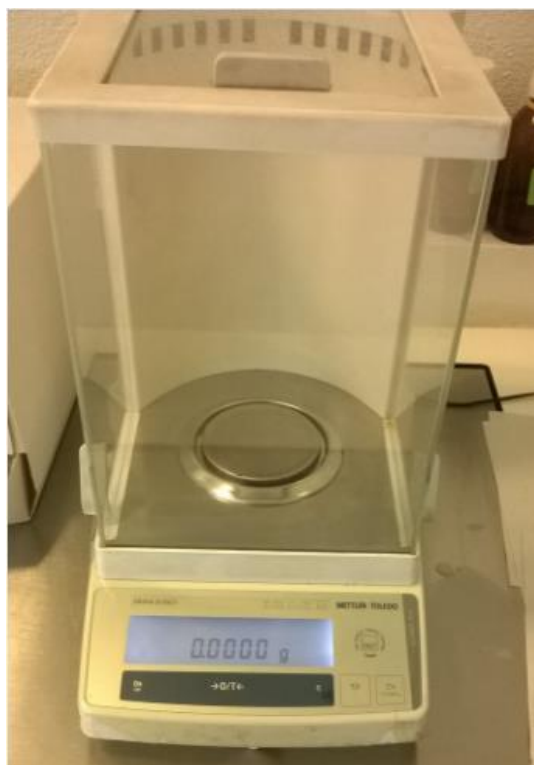


Figura 21.3 Balança analítica

4. iCAP 6000 Series- *ICP Spectrometer*



Figura 21.4 ICP Spectrometer

## 22 Anexo 8

---

### Protocolos laboratoriais de desgomagem enzimática

#### ○ Ensaios realizados segundo condições propostas pela empresa parceira

- 1) Retirar uma amostra de 100 g de óleo de soja cru;
- 2) Ajustar o pH do óleo cru, com ácido cítrico ou hidróxido de sódio, até pH=7;
- 3) Aquecer o óleo até aos 60°C, com auxílio de uma placa de aquecimento e com agitação;
- 4) Adicionar água e enzima ao óleo, em simultâneo;
- 5) Deixar agitar a mistura durante 2 horas, com agitação forte;
- 6) Centrifugar a mistura reacional;
- 7) Analisar o teor de fósforo, cálcio, magnésio e acidez do óleo desgomado.

#### ○ Ensaios realizados segundo condições presentes na literatura (Enzima Purifine®PLA2)

- 1) Retirar uma amostra de 100 g de óleo de soja cru;
- 2) Aquecer o óleo até aos 45°C, com auxílio de uma placa de aquecimento e com agitação;
- 3) Ajustar o pH do óleo cru, com ácido cítrico até pH=4;
- 4) Adicionar 5% da massa de óleo de água e 0,2 mL de enzima ao óleo, em simultâneo;
- 5) Deixar agitar a mistura durante 2 horas, com agitação forte;
- 6) Centrifugar a mistura reacional;
- 7) Analisar o teor de fósforo, cálcio, magnésio e acidez do óleo desgomado.

#### ○ Ensaios realizados segundo condições presentes na literatura (Enzima Purifine®SB4)

- 1) Retirar uma amostra de 100 g de óleo de soja cru;
- 2) Aquecer o óleo até aos 60°C, com auxílio de uma placa de aquecimento e com agitação;
- 3) Ajustar o pH do óleo cru, com soda cáustica e ácido cítrico, se necessário, até pH=7;
- 4) Adicionar 5% da massa de óleo de água e 0,1 mL de enzima ao óleo, em simultâneo;
- 5) Deixar agitar a mistura durante 1 hora e 30 minutos, com agitação forte;
- 6) Centrifugar a mistura reacional;
- 7) Analisar o teor de fósforo, cálcio, magnésio e acidez do óleo desgomado.

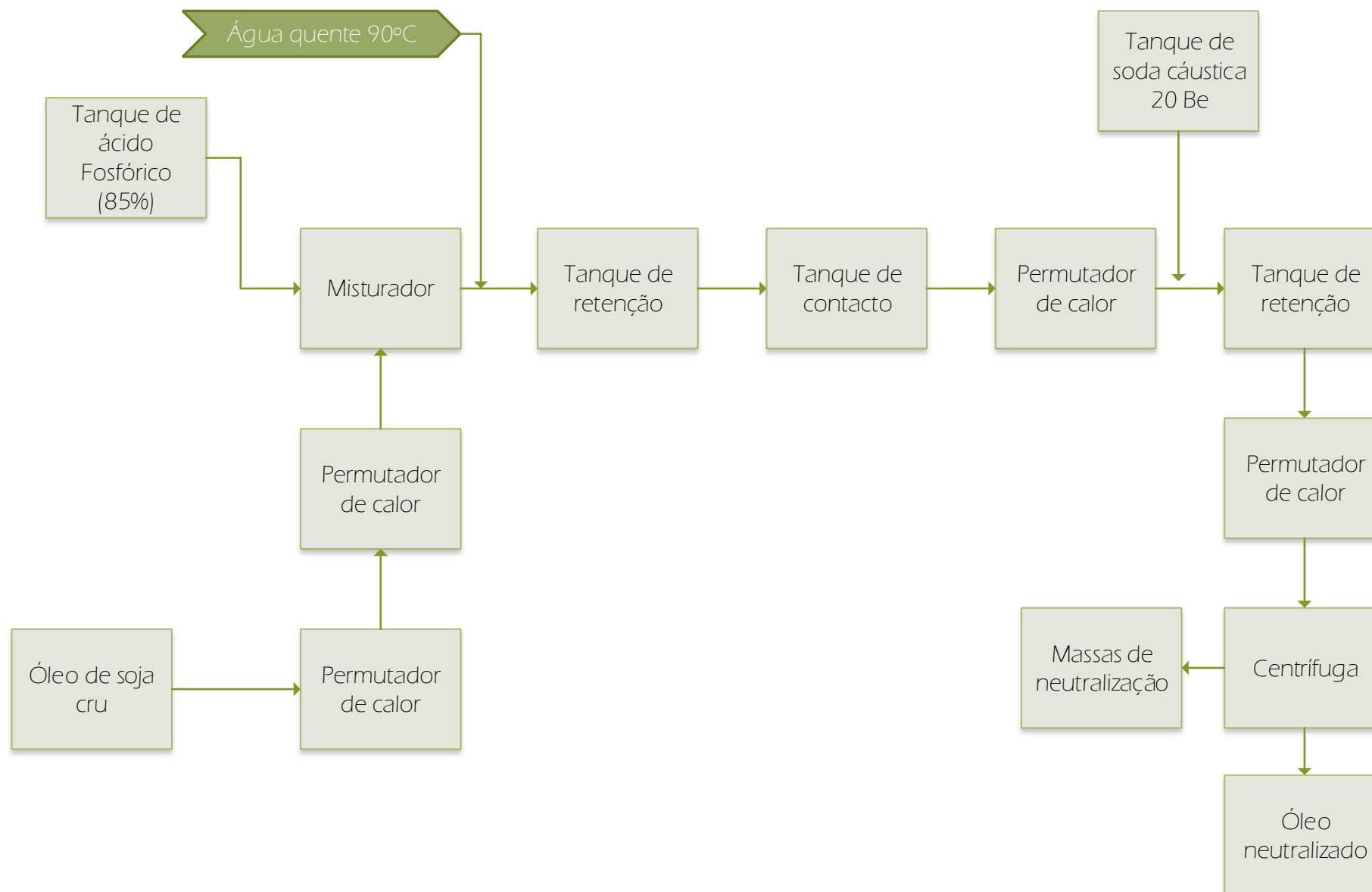


## 23 Anexo 9

---

Diagrama de Blocos do processo de Desgomagem Ácida





## 24 Anexo 10

### Características do *Chiller*

Tabela 24.1 Características do Chiller

Model M1/M1D		1W
<b>Capacity</b> @50°F LWT	Tons <sup>2</sup>	1
	KW <sup>2</sup>	3,5
<b>Compressor</b>	HP	1
	Type <sup>3</sup>	R
<b>Refrigerant</b>	-	134 A
	HP	½
<b>Process Pump</b>	GPM	2,4
	PSI	60
	Type <sup>4</sup>	P
	Construction <sup>5</sup>	B
<b>Connection Sizes</b>	Process (to/from)	½
	Condenser	½
	Make-up	-
<b>Water-cooler condenser requirements (GPM)</b>	From City <sup>6</sup>	1,5
	From Tower <sup>7</sup>	3
<b>Full load<sup>7</sup></b>	115/1/60	22
<b>Amperage</b>	230/1/60	11
	Holding	4
<b>Tank Capacity (gallons)</b>	Tank lid <sup>9</sup>	S
	Auto Make Up <sup>9</sup>	O
	Height	33
<b>Dimensions (inches)</b>	Width	18
	Depth	24
<b>Weights (pounds)</b>	Shipping <sup>10</sup>	270

1: M1= units with fixed displacement scroll compressor. M1D= models with digital scroll compressor.

2: Tons or Kilowatts capacity at 12,000 BTU/hr/ton@ 50°F LWT, 85°F condensing water and 105°F condensing. Operating at temperatures below 50°F will reduce chiller capacity. The minimum recommended operating temperature when no glycol is used is 48°F.

3: R= hermetic reciprocating. SC= hermetic scroll. DSC= Copeland Scroll Digital™

4: P= Positive displacement. C= centrifugal.

5: B= Brass. SS= Stainless Steel. C= Cast iron.

6: City water requirement in gallons per minute (GPM) based on 60°F water supply at 20 PSI differential with a clean condenser.

7: Tower water requirements in gallons per minute (GPM) based on 85°F water supply at 20 PSI differential with a clean condenser.

8: Full load amps are higher than run load amps and must be used for sizing disconnects and supply wiring.

9: S= Standart. O= Optional

10: Approximate unit weight crated for shipment

11: 575 volt, 5 ton digital compressors are not available. A fixed displacement compressor is included.

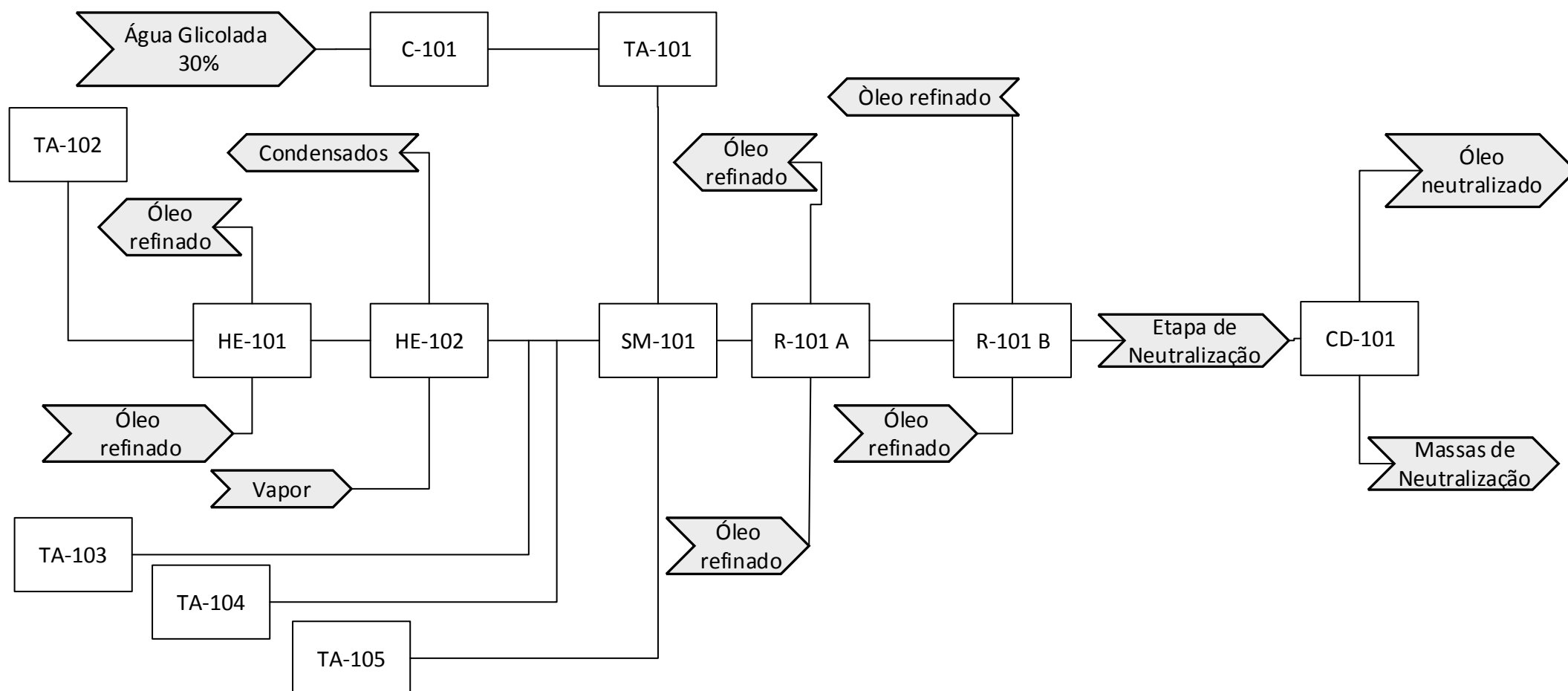


## 25 Anexo 11

---

Diagrama de Blocos do processo de Desgomagem Enzimática  
proposto



**Legenda:****C-101:** Chiller**TA-101:** Tanque de armazenamento de enzimas**TA-102:** Tanque de armazenamento de óleo de soja cru**TA-103:** Tanque de armazenamento de ácido cítrico 30%**TA-104:** Tanque de armazenamento de soda cáustica 20Be**TA-105:** Tanque de armazenamento de água destilada**HE-101:** Permutadores de Calor tubular (óleo/óleo)**HE-102:** Permutadores de Calor tubular (óleo/vapor)**SM-101:** Static Mixer**R-101 A/B:** Tanques de retenção**Diagrama de Blocos**

Desgomagem Enzimática

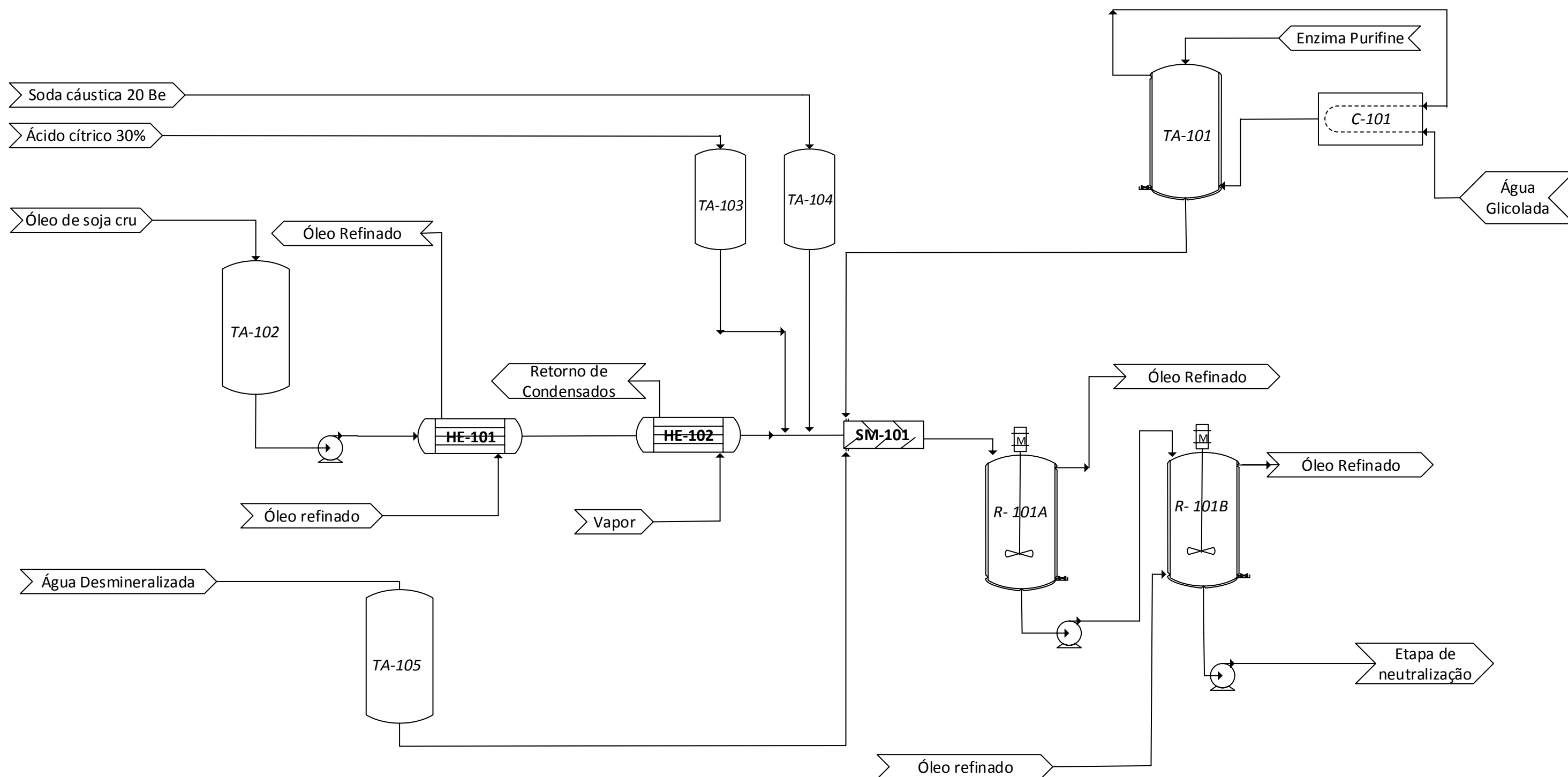
**Março de 2016**

## 26 Anexo 12

---

Diagrama de Fluxos do processo de Desgomagem Enzimática  
proposto



**Revisões****Legenda- Equipamentos**

**C-101:** Chiller  
**TA-101:** Tanque de armazenamento das enzimas  
**TA-102:** Tanque de armazenamento de óleo de soja cru  
**TA-103:** Tanque de armazenamento de ácido cítrico 30% (w/w)  
**TA-104:** Tanque de armazenamento de soda cáustica

**Legenda- Equipamentos**

**TA-105:** Tanque de água desmineralizada  
**TA-106:** Tanque de retenção  
**HE-101:** Permutador de calor tubular (óleo/óleo)  
**HE-102:** Permutador de calor tubular (óleo/vapor)  
**SM-101:** Static Mixer

**Diagrama de Fluxos**  
Desgomagem Enzimática

**Março de 2016**

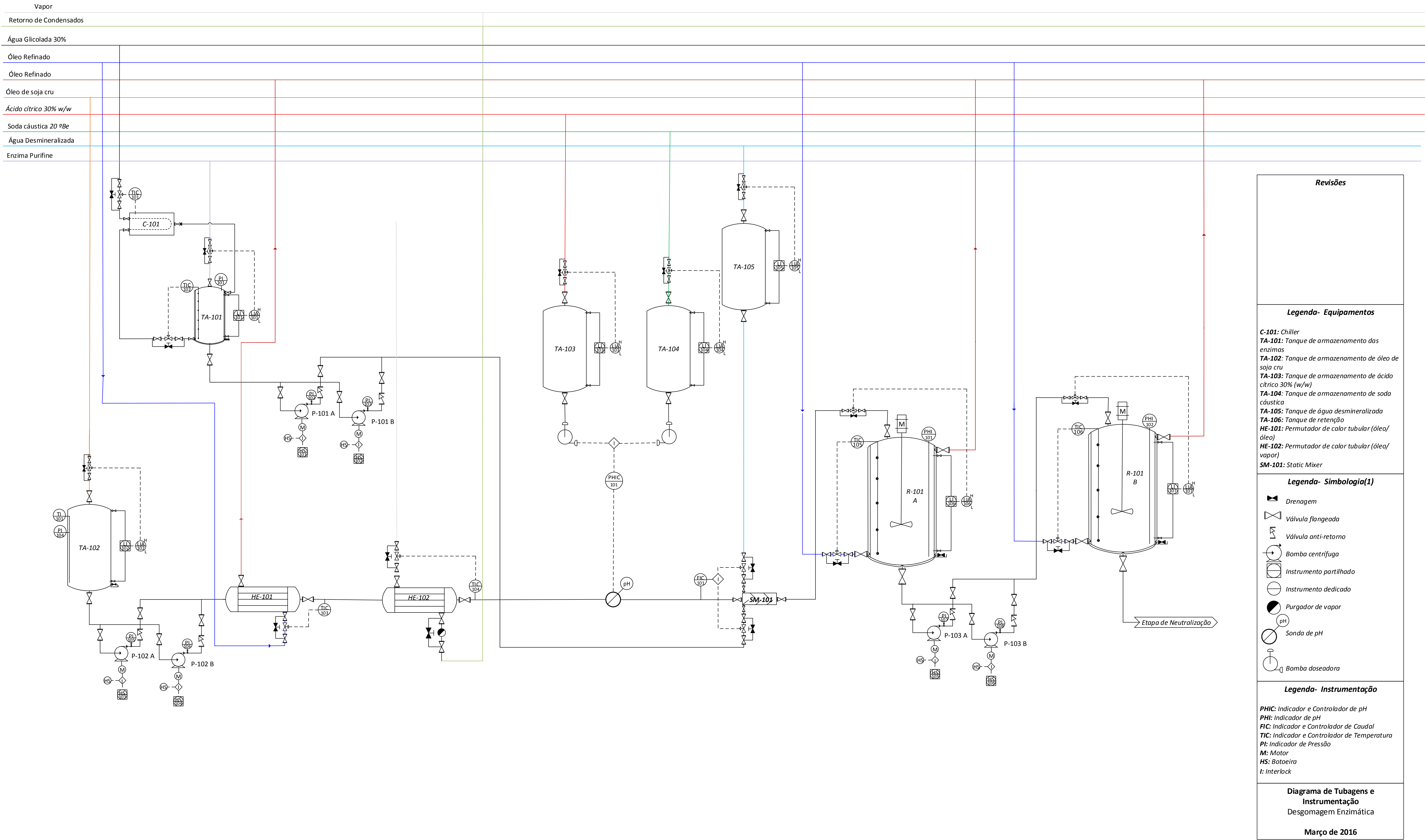
## 27 Anexo 13

---

Diagrama de Instrumentação e Tubagens do processo de  
Desgomagem Enzimática proposto







## 28 Anexo 14

### Viabilidade económica

1. Cálculos efetuados para a determinação do consumo específico dos materiais auxiliares e utilidades necessárias ao processo proposto

Para o cálculo do consumo específico dos materiais auxiliares, como enzima *Purifine®* e ácido cítrico, foram consideradas as quantidades utilizadas na realização de ensaios, sendo:

#### 1.1- Enzima *Purifine®*PLA2

$$0,2 \text{ mL} \longrightarrow 100 \text{ g óleo cru}$$

$$x \text{ mL} \longrightarrow 1\,000\,000 \text{ g óleo cru (= 1 ton óleo)}$$

$$x = 2\,000 \frac{\text{mL}}{\text{ton óleo}} = 2 \frac{\text{L}}{\text{ton óleo}} = 2 \times 10^{-3} \frac{\text{m}^3}{\text{ton óleo}}$$

Considerando a massa específica média apresentada na literatura,  $\rho$  (PLA2) =  $1130 \text{ Kg/m}^3$ , tem-se que o coeficiente específico de enzima é de:

$$x = 2,26 \frac{\text{Kg}}{\text{ton óleo}}$$

#### 1.2- Ácido cítrico

Para a determinação do coeficiente de ácido cítrico considerou-se os ensaios onde se obtiveram maiores reduções em teor de fósforo, sendo:

Tabela 28.1 Quantidade de cítrico utilizado nos ensaios com maiores reduções de teor em fósforo

<b>Ensaio</b>	<b>Cítrico (g/g óleo)</b>	<b>Cítrico (Kg/ton óleo)</b>	<b>Cítrico (ton/ton óleo)</b>
<b>42</b>	0,0228	22,80	0,0228
<b>48</b>	0,0499	49,90	0,0499
<b>41</b>	0,0359	35,90	0,0359
<b>44</b>	0,0635	63,50	0,0635
<b>45</b>	0,0590	59,00	0,0590
<b>Valores médios</b>	<b>0,0462</b>	<b>46,22</b>	<b>0,0462</b>

#### 1.3- Água Glicolada

Para a quantidade de água glicolada no sistema de refrigeração, sistema este composto pelo *chiller*, pelo condensador do *chiller*, pela serpentina interna do tanque de armazenamento

da enzima e pelo circuito, foi considerado um total de 2 m<sup>3</sup>, valor esse suficiente para abranger todo o sistema.

## 2. *Ganhos e perdas processuais*

### 2.1- Óleo

Para o cálculo das perdas e ganhos processuais teve-se em consideração os ensaios realizados com maiores reduções em teor de fósforo, sendo as perdas teóricas de *Wesson* e o rendimento dos dois processos dados por:

Tabela 28.2 Cálculo dos rendimentos dos dois processos de Desgomagem

Redução de P (ppm)	Perdas <i>Wesson</i> (WL)	Rendimento da Desgomagem ácida	Rendimento da Desgomagem Enzimática
170	2,21	97,79	98,18
175	2,21	97,79	98,20
163	2,18	97,82	98,20
<b>Valor médio</b>	<b>2,20</b>	<b>97,80</b>	<b>98,19</b>

Assim, através destes valores foi possível determinar a perda de óleo por tonelada de óleo cru processado.

### 2.2- Massas de Neutralização / Gomas

Sabendo a perda de óleo é possível, consequentemente, determinar os coeficientes específicos de produção de massas de neutralização na desgomagem enzimática através do coeficiente específico de produção de massas na desgomagem ácida, 0,1%.

Sabendo que se processa anualmente 84 000 toneladas de óleo de soja cru, utilizando o coeficiente de desgomagem ácida, produz-se 84 toneladas de massas produzidas anualmente.

Considerando o valor de ganho adicional de óleo, 0,39%, obtém-se com a desgomagem enzimática, uma produção anual de massas de neutralização de 83,672 toneladas.

Em suma, com a desgomagem enzimática, obtém-se um coeficiente de produção de massas de neutralização de 0,0996%, ocorrendo a diminuição de produção de massas de cerca de 0,00039%. Este valor é representativo do ganho de óleo desgomado nesta etapa de refinação.

### 2.3- Ácido fosfórico versus Enzima *Purifine®*PLA2

Para o cálculo da perda processual relativamente ao processo existente na *Sovena Oilseeds Portugal*, teve-se em consideração os consumos específicos de cada reagente de desgomagem e o seu preço comercial (valores fornecidos pelo Departamento Comercial). Após a determinação do custo total de reagente por tonelada de óleo processado, verificou-se que existe uma perda em cerca de 55€/ tonelada, ocorrendo, assim, um prejuízo anual de quase 5 milhões de euros.

#### 2.4- Ácido cítrico

A utilização de ácido cítrico na desgomagem enzimática apresenta a funcionalidade de ajustar o pH do óleo. Como este é um ácido fraco apresentou um consumo específico elevado apresentando uma perda em cerca de 55€/ tonelada de óleo processado.



## 29 Anexo 15

### Análise de Sensibilidade

#### 1. Custo das Utilidades

Tabela 29.1 Influência do custo das utilidades

		Valor da	Redução	Redução	Incremento	Incremento
		Rentabilidade	de 10%	de 20%	de 10%	de 20%
<b>Benefícios</b>	Ano 1 (€)	-9 012 127	-9 009 187	-9 006 247	-9 015 067	-9 018 007
	Ano 2 (€)	-9 192 369	-9 189 370	-9 186 372	-9 195 368	-9 198 367
	Ano 3 (€)	-9 376 217	-9 373 158	-9 370 099	-9 379 275	-9 382 334
	Ano 4 (€)	-9 563 741	-9 560 621	-9 557 501	-9 566 861	-9 569 981
	Ano 5 (€)	-9 755 016	-9 751 833	-9 748 651	-9 758 198	-9 761 380
<b>Influência sobre o valor da Rentabilidade</b>						
<b>Influência</b>	<b>Eletricidade (€/kW)</b>		-0,010	-0,020	0,010	0,020
	Ano 1 (€)	-	2 940	5 880	-2 940	-5 880
	Ano 2 (€)	-	2 999	5 998	-2 999	-5 998
	Ano 3 (€)	-	3 059	6 118	-3 059	-6 118
	Ano 4 (€)	-	3 120	6 240	-3 120	-6 240
	Ano 5 (€)	-	3 182	6 365	-3 182	-6 365

## 2. Taxa de atualização

Tabela 29.2 Influência da taxa de atualização

		Valor da Rentabilidade	Redução de 10%	Redução de 25%	Incremento de 10%	Incremento de 25%
<b>Benefícios</b>	Ano 1 (€)	-9 012 127	-9 012 127	-9 012 127	-9 012 127	-9 012 127
	Ano 2 (€)	-9 192 369	-9 174 345	-9 147 309	-9 210 394	-9 237 430
	Ano 3 (€)	-9 376 217	-9 339 483	-9 284 518	-9 413 022	-9 468 366
	Ano 4 (€)	-9 563 741	-9 507 594	-9 423 786	-9 620 109	-9 705 075
	Ano 5 (€)	-9 755 016	-9 678 731	-9 565 143	-9 831 751	-9 947 702
<b>Influência sobre o valor da Rentabilidade</b>						
<b>Influência</b>	<b>Eletricidade (€/kW)</b>		-0,20%	-0,50%	0,20%	0,50%
	Ano 1 (€)	-	0	0	0	0
	Ano 2 (€)	-	18 024	45 061	-18 024	-45 061
	Ano 3 (€)	-	36 733	91 698	-36 806	-92 149
	Ano 4 (€)	-	56 147	139 955	-56 368	-141 334
	Ano 5 (€)	-	76 285	189 873	-76 735	-192 686

## 3- Produção

Tabela 29.3 Influência da Produção

		Valor da Rentabilidade	Incremento de 10%	Incremento de 15%
<b>Benefícios</b>	Ano 1 (€)	-9 012 127	-9 913 339	-10 363 946
	Ano 2 (€)	-9 192 369	-10 111 606	-10 571 225
	Ano 3 (€)	-9 376 217	-10 313 838	-10 782 649
	Ano 4 (€)	-9 563 741	-10 520 115	-10 998 302
	Ano 5 (€)	-9 755 016	-10 730 517	-11 218 268
<b>Influência sobre o valor da Rentabilidade</b>				
<b>Influência</b>	Ano 1 (€)	-	-901 213	-1 351 819
	Ano 2 (€)	-	-919 237	-1 378 855
	Ano 3 (€)	-	-937 622	-1 406 432
	Ano 4 (€)	-	-956 374	-1 434 561
	Ano 5 (€)	-	-975 502	-1 463 252

#### 4- Custo das Massas de Neutralização

Tabela 29.4 Influência no Custo das Massas de Neutralização

		Valor da	Redução	Redução	Incremento	Incremento
		Rentabilidade	de 10%	de 15%	de 10%	de 15%
<b>Benefícios</b>	Ano 1 (€)	-9 012 127	-9 012 124	-9 012 123	-9 012 129	-9 012 130
	Ano 2 (€)	-9 192 369	-9 192 367	-9 192 366	-9 192 372	-9 192 373
	Ano 3 (€)	-9 376 217	-9 376 214	-9 376 213	-9 376 219	-9 376 220
	Ano 4 (€)	-9 563 741	-9 563 739	-9 563 737	-9 563 743	-9 563 745
	Ano 5 (€)	-9 755 016	-9 755 013	-9 755 012	-9 755 018	-9 755 020
<b>Influência sobre o valor da Rentabilidade</b>						
<b>Influência</b>	Ano 1 (€)	-	2,30	3,44	-2,30	-3,44
	Ano 2 (€)	-	2,34	3,51	-2,34	-3,51
	Ano 3 (€)	-	2,39	3,58	-2,39	-3,51
	Ano 4 (€)	-	2,44	3,65	-2,44	-3,65
	Ano 5 (€)	-	2,49	3,73	-2,49	-3,73

#### 5- Custo do Óleo de soja

Tabela 29.5 Influência no Custo do óleo de soja

		Valor da	Redução	Redução	Incremento	Incremento
		Rentabilidade	de 10%	de 20%	de 10%	de 20%
<b>Benefícios</b>	Ano 1 (€)	-9 012 127	-9 035 353	-9 058 580	-8 988 900	-8 965 674
	Ano 2 (€)	-9 192 369	-9 216 060	-9 239 751	-9 168 678	-9 144 987
	Ano 3 (€)	-9 376 217	-9 400 381	-9 424 546	-9 352 052	-9 327 887
	Ano 4 (€)	-9 563 741	-9 588 389	-9 613 037	-9 539 093	-9 514 445
	Ano 5 (€)	-9 755 016	-9 780 157	-9 805 298	-9 729 875	-9 704 734
<b>Influência sobre o valor da Rentabilidade</b>						
<b>Influência</b>	Ano 1 (€)	-	-23 226	-46 453	23 226	46 453
	Ano 2 (€)	-	-23 691	-47 382	23 691	47 382
	Ano 3 (€)	-	-24 165	-48 330	24 165	48 330
	Ano 4 (€)	-	-24 648	-49 296	24 648	49 296
	Ano 5 (€)	-	-25 141	-50 282	25 141	50 282



## 6- Custo da Enzima

Tabela 29.6 Influência no Custo da Enzima

		<b>Valor da Rentabilidade</b>	<b>Redução de 10%</b>	<b>Redução de 20%</b>	<b>Incremento de 10%</b>	<b>Incremento de 20%</b>
<b>Benefícios</b>	Ano 1 (€)	-9 012 127	-8 537 527	-8 062 927	-9 486 727	-9 961 327
	Ano 2 (€)	-9 192 369	-8 708 277	-8 224 185	-9 676 461	-10 160 553
	Ano 3 (€)	-9 376 217	-8 882 443	-8 388 669	-9 869 990	-10 363 764
	Ano 4 (€)	-9 563 741	-9 060 092	-8 556 442	-10 067 390	-10 571 040
	Ano 5 (€)	-9 755 016	-9 241 293	-8 727 571	-10 268 738	-10 782 460
<b>Influência sobre o valor da Rentabilidade</b>						
<b>Influência</b>	Ano 1 (€)	-	474 600	949 200	-474 600	-949 200
	Ano 2 (€)	-	484 092	968 184	-484 092	-968 184
	Ano 3 (€)	-	493 774	987 548	-493 774	-987 548
	Ano 4 (€)	-	503 649	1 007 299	-503 649	-1 007 299
	Ano 5 (€)	-	513 722	1 027 445	-513 722	-1 027 445

## 7- Ganho adicional de óleo

Tabela 29.7 Influência no Ganho adicional em óleo

		Valor da Rentabilidade	Redução de 10%	Redução de 15%	Incremento de 10%	Incremento de 15%
Benefícios	Ano 1 (€)	-9012127	-9035268	-9046845	-8989004	-8977450
	Ano 2 (€)	-9192369	-9215973	-9227782	-9168784	-9156999
	Ano 3 (€)	-9376217	-9400292	-9412338	-9352160	-9340139
	Ano 4 (€)	-9563741	-9588298	-9600584	-9539203	-9526942
	Ano 5 (€)	-9755016	-9780064	-9792596	-9729987	-9717480
Influência sobre o valor da Rentabilidade						
Influência	Ano 1 (€)	-	-23141	-34718	23123	34677
	Ano 2 (€)	-	-23604	-35413	23585	35370
	Ano 3 (€)	-	-24076	-36121	24057	36078
	Ano 4 (€)	-	-24557	-36843	24538	36799
	Ano 5 (€)	-	-25049	-37580	25029	37535

## 8- Consumo de Enzima

Tabela 29.8 Influência no Consumo de Enzima

		Valor da Rentabilidade	v=0,0010 mL/ g óleo cru	v=0,0015 mL/ g óleo cru
Benefícios	Ano 1 (€)	-9 012 127	-6 639 127	-7 825 627
	Ano 2 (€)	-9 192 369	-6 771 909	-7 982 139
	Ano 3 (€)	-9 376 217	-6 907 347	-8 141 782
	Ano 4 (€)	-9 563 741	-7 045 494	-8 304 618
	Ano 5 (€)	-9 755 016	-7 186 404	-8 470 710
Influência sobre o valor da Rentabilidade				
Influência	Ano 1 (€)	-	2 373 000	1 186 500
	Ano 2 (€)	-	2 420 460	1 210 230
	Ano 3 (€)	-	2 468 869	1 234 435
	Ano 4 (€)	-	2 518 247	1 259 123
	Ano 5 (€)	-	2 568 612	1 284 306

## 9- Densidade da Enzima

Tabela 29.9 Influência na Densidade de Enzima

		<b>Valor da Rentabilidade</b>	<b><math>\rho = 1050 \text{ Kg/m}^3</math></b>	<b><math>\rho = 1200 \text{ Kg/m}^3</math></b>
<b>Benefícios</b>	Ano 1 (€)	-9 012 127	-8 676 127	-9 306 127
	Ano 2 (€)	-9 192 369	-8 849 649	-9 492 249
	Ano 3 (€)	-9 376 217	-9 026 642	-9 682 094
	Ano 4 (€)	-9 563 741	-9 207 175	-9 875 736
	Ano 5 (€)	-9 755 016	-9 391 319	-10 073 251
<b>Influência sobre o valor da Rentabilidade</b>				
<b>Influência</b>	Ano 1 (€)	-	336 000	-294 000
	Ano 2 (€)	-	342 720	-299 880
	Ano 3 (€)	-	349 574	-305 878
	Ano 4 (€)	-	356 566	-311 995
	Ano 5 (€)	-	363 697	-318 235

